



Etude hydraulique en coeur de pile à combustible PEMFC : transport éruptif et oscillateur capillaire.

Gaëlle Flipo

► To cite this version:

Gaëlle Flipo. Etude hydraulique en coeur de pile à combustible PEMFC : transport éruptif et oscillateur capillaire.. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Nantes, 2015. Français. NNT : . tel-01281922

HAL Id: tel-01281922

<https://hal.science/tel-01281922>

Submitted on 3 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Gaëlle FLIPO

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : SPIGA

Discipline : Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Mécanique des fluides

Unité de recherche : *Laboratoire de Thermocinétique de Nantes*

Soutenue le 08/12/2015

Thèse N° :

Etude hydraulique en cœur de pile à combustible PEMFC : transport éruptif et oscillateur capillaire

JURY

Rapporteurs :	Marc PRAT , Directeur de recherche, CNRS, IMFT Valérie SARTRE , Maître de conférence HDR, INSA-LYON, CETHIL
Examineurs :	Sophie DIDIERJEAN , Professeur, Université de Lorraine, LEMTA Christophe DUMOUCHEL , Directeur de recherche, CNRS, CORIA
Directeur de Thèse :	Jérôme BELLETTRE , Professeur, Université de Nantes, LTN
Co-directeur de Thèse :	Bruno AUVITY , Professeur, Université de Nantes, LTN
Encadrant de Thèse :	Christophe JOSSET , Maître de conférences, Université de Nantes, LTN

A mes deux grands-mères.

Remerciements

Je voudrais par ces quelques lignes remercier tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux et qui ont contribué à rendre ces trois années agréables.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Les échanges que nous avons eus lors de la soutenance ainsi que vos rapports m'ont permis d'améliorer la qualité de mes travaux.

Si ces trois années ont été si riches d'apprentissages et de découvertes c'est grâce à vous Jérôme, Bruno et Christophe. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet de thèse. Votre complémentarité fait de vous une formidable équipe d'encadrement. J'ai souvent mesuré la chance que j'avais.

Merci ensuite à tous les membres du laboratoire pour cette bonne ambiance quotidienne de travail.

- Merci Cathy pour ton soutien sans faille pour tous nos déboires avec l'école doctorale.
- Merci Vincent B. d'avoir validé mathématiquement et patiemment mon modèle.
- Merci Christine, Brigitte, Nathalie et Christophe pour tous nos échanges, pour vos conseils, et pour m'avoir soutenue coûte que coûte quoi qu'il arrive.
- Merci à mes colocataires de bureau et de salle de manip pour les nombreuses discussions scientifiques, ou non.
- Merci aux thésards (passés et présents) pour toutes ces SE et quelques fois ces SR passées ensemble.
- Merci au SEF pour votre aide, pour les bricolages, le bouchage de fuite, l'optimisation de ma manip et la bière.

Je souhaite également remercier Marie Emmanuelle de m'avoir guidée et montré le chemin. Merci de m'avoir fait éviter les nids de poules dans lesquels tu t'étais déjà pris les pieds.

Je tiens sincèrement à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents de m'avoir soutenue et accompagnée dans mes choix. Merci pour la lecture attentive de mon manuscrit même si vous n'avez pas toujours tout compris.

Arnaud, un merci qui vient du cœur pour ta présence, ta patience et tes encouragements, qui ont largement contribué à la réussite de cette entreprise. Et quelle chance d'avoir à domicile, un ingénieur énergétique qui me comprend et qui à plusieurs reprises trouve la juste formule de code.

Et enfin, merci Raphaël d'avoir été la seconde aventure durant cette thèse.

Table des matières

Nomenclature	vii
Introduction générale	1
Chapitre I : La pile à combustible : fonctionnement et transport de l'eau	5
1. Fonctionnement d'une pile à combustible	6
1.1. Les différentes technologies de piles	6
1.2. Les piles de type PEM.....	7
1.3. L'eau dans une pile à combustible PEM.....	9
2. Introduction des phénomènes physiques.....	11
2.1. Tension superficielle.....	11
2.2. Loi de Laplace	12
2.3. Angle de contact statique.....	13
2.4. Longueur capillaire et nombre capillaire.....	15
2.5. Influence de la texture du solide.....	16
3. Transport de l'eau dans la GDL.....	17
3.1. Influence de la mouillabilité	21
3.2. Chemins préférentiels ou régime "capillary fingering"	23
3.3. Transport éruptif	29
3.4. Gradient de température / Transport d'eau liquide ou vapeur	32
3.5. Effet de la compression de la GDL.....	33
4. Transport de l'eau dans les canaux de distribution des gaz.....	33
4.1. Régimes d'écoulements dans les canaux de distribution des gaz.....	34
4.2. Mouillabilité des côtés du canal de distribution des gaz et mouillabilité de la GDL.....	37
4.3. Géométrie des canaux.....	39
4.4. Gravité	42
5. Positionnement de ces travaux de thèse	42
Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile	45
1. Dispositif expérimental	42
1.1. Appareils de mesure et synchronisation	42

Table des matières

1.2.	Géométrie du dispositif.....	44
1.3.	Caractéristiques de la GDL utilisée.....	45
1.4.	Moulage du PDMS et assemblage.....	46
1.5.	Protocole expérimental.....	48
2.	Choix des débits d'eau et d'air utilisés	48
3.	Résultats expérimentaux.....	50
3.1.	Ejection de l'eau liquide	50
3.2.	Chemins préférentiels et interactions.....	53
3.3.	Influence du canal d'air sur l'écoulement.....	56
4.	Conclusion	58

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz . 59

1.	Dispositif expérimental	60
1.1.	Géométrie et usinage des micro-canaux en PMMA et PDMS.....	61
1.1.1.	PMMA.....	61
1.1.2.	PDMS	61
1.2.	Mesure de tension de surface.....	62
1.3.	Mesure de rugosité	63
1.4.	Choix des débits d'eau et d'air utilisés	64
2.	Configuration d'écoulements dans des canaux hydrophiles en PMMA	64
2.1.	Première goutte	64
2.2.	Écoulements en bouchon et film.....	65
2.3.	Autres écoulements	70
2.4.	Conclusion pour la configuration hydrophile.....	72
3.	Configuration d'écoulements dans les canaux hydrophobes en PDMS.....	72
4.	Conclusion	74

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore 77

1.	Dispositif expérimental	79
1.1.	Appareils de mesures et synchronisation	80
1.2.	Formation d'une goutte	80
2.	Étapes de formation des gouttes	81
3.	Modélisation du transport éruptif	84
3.1.	Principe Fondamental de la Dynamique	85

Table des matières

3.2.	Equations mises en jeu.....	86
3.2.1.	Loi de Laplace	86
3.2.2.	Loi de compressibilité.....	86
3.2.3.	Pertes de charge.....	87
3.2.4.	Fonction géométrique	90
3.2.5.	Système d'équations	90
3.3.	Méthodes de résolution	91
3.3.1.	Conditions initiales	91
3.3.1.	Pas de temps	91
3.3.2.	Méthode du point fixe.....	93
3.3.3.	Méthode de Riccati	94
3.3.3.1.	Résolution de l'équation de Riccati	94
3.3.3.2.	Résolution numérique d'équations différentielles.....	95
3.3.4.	Comparaison des méthodes : Point Fixe et Riccati	98
4.	Détermination des paramètres du modèle.....	99
4.1.	Coefficient de compressibilité A.....	99
4.2.	Conditions initiales : le rayon de courbure initial $R_{drop}(0)$	100
4.3.	Choix du modèle de pertes de charges K	101
4.4.	Condition de détachement.....	103
5.	Résultats numériques.....	104
5.1.	Méthode de détermination de la valeur du coefficient de pertes de charges optimale K.	104
5.2.	Comparaison des résultats expérimentaux et numériques	105
5.3.	Détachement de plusieurs gouttes successivement.....	110
5.4.	Inertie du système.....	113
6.	Conclusion	114
Chapitre V : Transport éruptif à la sortie de deux capillaires couplés		115
1.	Dispositif expérimental et post traitement.....	116
1.1.	Appareils de mesures et synchronisation	116
1.2.	Formation des gouttes et post-traitement	117
2.	Modélisation du système à deux gouttes	121
2.1.	Equations mises en jeu.....	121
2.2.	Paramètres du modèle.....	125

Table des matières

2.2.1.	Conditions initiales	125
2.2.2.	Coefficient de compressibilité A.....	126
2.2.3.	Coefficient de pertes de charge K	126
2.2.4.	Condition de détachement.....	126
3.	Résultats numériques.....	127
3.1.	Gouttes formées alternativement.....	127
3.2.	Gouttes formées simultanément	129
3.3.	Etude paramétrique de l'oscillateur capillaire	132
4.	Conclusion	137
Conclusion générale		139
Annexe A		141
Annexe B		143
Références		157

Nomenclature

Symboles	Unités	Définitions
<i>Alphabet Latin</i>		
A	-	Coefficient de compressibilité
\vec{a}	m/s ²	Vecteur d'accélération
C	-	Constante
c	-	Constante
Ca	-	Nombre capillaire
D	m	Diamètre
D_H	m	Diamètre hydraulique
d	-	Constante
F	C/mol	Constante de Faraday
\vec{F}	N	Vecteur de force
$f(R_{drop})$	-	Fonction géométrique dépendante du rayon de courbure de la goutte
$\dot{f}(R_{drop})$	-	Dérivée de la fonction géométrique dépendante du rayon de courbure de la goutte
$\ddot{f}(R_{drop})$	-	Dérivée seconde de la fonction géométrique dépendante du rayon de courbure de la goutte
g	m/s ²	Accélération de la pesanteur
h	m	Hauteur
l	-	Indice de mouillabilité
j	A/cm ²	Densité de courant
K	-	Coefficient de pertes de charge
k	-	Constante de Tate
L	m	Longueur
M	-	Ratio visqueux
M_{air}	g/mol	Masse molaire de l'air
M_{H_2O}	g/mol	Masse molaire de l'eau
m	kg	Masse
\dot{m}_{H_2O}	μL/min	Débit d'eau
n	-	Constante
nb	-	Nombre
P	Pa	Pression
\dot{P}	Pa/s	Dérivée temporelle de la pression
R	mm	Rayon de courbure
\dot{R}	m/s	Dérivée temporelle du rayon de courbure
\ddot{R}	m/s ²	Dérivée seconde du rayon de courbure
Re	-	Nombre de Reynolds
S	-	Stoechiométrie
S_{act}	cm ²	Surface active
T	s	Temps
V	m ³	Volume
\dot{V}	m ³ /s	Débit

Nomenclature

v	m/s	Vitesse
Y_p	-	Solution particulière de l'équation de Riccati
z	m	Hauteur
\dot{z}	m/s	Dérivée de la hauteur

Alphabet Grec et symboles

γ	mN/m	Tension de surface
ε_1	m	Coefficient
ε_2	m/s	Coefficient
ϑ	°	Angle statique de contact
μ	kg/(m.s)	Viscosité dynamique
ν	m ² /s	Viscosité cinématique
ρ	kg/m ³	Masse volumique
Δ	-	Différence
Λ	-	Coefficient de pertes de charge

Indices et exposants

air	-	Air
atm	-	Atmosphère
canal	-	Canal
critique	-	Critique
drop	-	Droplet ou goutte
exp	-	Expérimental
ext	-	Extérieur
ini	-	Initial
LG	-	Liquide Gaz
LV	-	Liquide Vapeur
num	-	Numérique
SG	-	Solide Gaz
SV	-	Solide Vapeur
SL	-	Solide Liquide
syst	-	Système
t	-	Tube ou capillaire
Tate	-	Tate
usbm	-	Us Bureau of Mines
nw	-	Non mouillant
w	-	Mouillant

Abréviations

BDF2	-	Backward Differentiation Formula d'ordre 2
DMFC	-	Direct Methanol Fuel Cells
GDL	-	Gaz Diffusion Layer
LTN	-	Laboratoire de Thermocinétique de Nantes
MPL	-	Micro Porous Layer
PDMS	-	PolyDiMethylSiloxane
PEM	-	Proton Exchange Membrane
PMMA	-	PolyMéthylMéthAcrylate
PTFE	-	PolyTétraFluoEthylène

Nomenclature

SOFC

-

Solid Methanol Fuel Cells

Introduction générale

De longue date l'humanité fait appel à la ressource énergétique pour augmenter son pouvoir d'action sur le monde qui l'entoure. S'il existe des certitudes dans l'histoire de l'énergie, la première est que l'accès à une nouvelle ressource constitue à chaque fois un saut important. La seconde est que jamais l'usage d'une ressource n'est abandonné au profit d'une nouvelle ressource [1]. Cela signifie que l'accès à la ressource énergétique transforme la société au point qu'elle en devient un fondement sans lequel elle s'effondrerait probablement. Et en effet, nous n'avons pas abandonné le bois lorsque nous avons découvert le charbon. Nous n'avons pas abandonné le charbon lorsque nous avons découvert le pétrole. Nous n'avons pas abandonné le pétrole lorsque nous avons découvert le gaz. Nous n'avons pas abandonné le gaz lorsque nous avons découvert le nucléaire et nous n'avons pas cessé de rechercher de nouvelles sources quand bien même le vent, le soleil, et la force des cours d'eau n'ont cessé de nous fournir une énergie vitale tout au long de ces découvertes. Toute découverte énergétique n'a jusqu'ici fait que s'ajouter à la somme des possibilités [1].

Depuis la révolution industrielle, la consommation énergétique augmente de manière exponentielle. Proportionnellement à cette augmentation diminue le potentiel énergétique restant à la disposition de l'humanité [2]. Les sociétés humaines font depuis deux cents ans la démonstration du pouvoir d'action et de transformation qu'ils ont trouvés dans les réserves naturelles. Mais pour la première fois de son histoire l'humanité va devoir se développer avec moins de ressources énergétiques, en quantité bien sûr, mais également en type de ressources. De nouveaux gisements de charbon, de pétrole et de gaz continuent d'être mis à jour, mais à des coûts élevés. C'est un fait, il viendra un jour où nous devrons vivre avec moins de ressources. De plus, il nous faut également agir pour limiter les émissions de gaz à effet de serre.

Le charbon, le pétrole et le gaz représentent à eux seuls près de 80 % des consommations d'énergies mondiales. Avec le nucléaire (environ 6%), cela fait une part massive du mix-énergétique qui est non renouvelable, voué à l'épuisement. Tout autre scénario fait appel à des solutions alternatives dont il reste à faire la démonstration concrète.

Le reste du mix-énergétique est composé de nombreuses sources d'énergie renouvelable : hydro-électricité, biomasse, éolien, solaire, géothermie, énergie des courants, des marées, de la houle. Si ces dernières doivent venir un jour en remplacement des premières, ce ne sera pas sans ajustements.

Les énergies éoliennes, solaires ou de marée motrice sont des énergies intermittentes. La production d'énergie dépend de la disponibilité des ressources (vent, soleil, marée ...). Or, notre consommation s'adapte difficilement à la disponibilité des énergies, selon la saison ou l'heure de la journée [2].

Dans un marché de l'énergie en évolution où il y a tant de ressources intermittentes, le stockage de l'énergie est un enjeu de premier plan. L'hydrogène permet un stockage à haute densité énergétique pertinent pour de nombreux usages. Des piles à combustible PEM (Proton Exchange Membrane) couplées à une énergie solaire peuvent être utilisées dans des applications mobiles, comme lors du projet MobyPost (Figure 1). L'hydrogène produit par énergie solaire, via l'hydrolyse, est utilisé dans des véhicules pour la distribution du courrier. Les piles à combustible peuvent également être

Introduction générale

utilisées dans des applications stationnaires comme dans le projet Myrte (Figure 2) où les piles sont couplées à des panneaux solaires afin de stabiliser le réseau électrique.

C'est dans ce contexte énergétique que s'inscrivent ces travaux de thèse. Le coût de fabrication des piles à combustible PEM reste élevé car certains verrous scientifiques restent à résoudre. Le fonctionnement d'une pile est un équilibre délicat entre assèchement de la membrane et noyage de la pile. Une meilleure compréhension des phénomènes de noyage ou d'assèchement permettrait une stabilisation et une optimisation des performances des piles ainsi qu'une diminution des coûts de production [3]. Le transport de l'eau présente en cœur de pile à combustible est donc un élément clé. Plusieurs études ont montré l'existence de chemins empruntés préférentiellement par l'eau au travers de la GDL (Gaz Diffusion Layer) [4][5][6][7]. L'eau ayant traversé la GDL se trouve ensuite dans les canaux de distribution des gaz sous forme de bouchons, de gouttes ou de film [8]. Les différents régimes d'écoulements lors de l'évacuation de l'eau ont été cartographiés [9][10][11]. Cependant, l'influence de la formation et de l'évacuation des gouttes sur la saturation de la GDL reste encore méconnue.

Une étude bibliographique consacrée aux piles de type PEM (Proton Exchange Membrane) et au transport de l'eau au cœur de ces piles est proposée dans le chapitre I. Elle présente l'état des connaissances actuelles sur le sujet. Cet état de l'art mettra en évidence les problématiques liées au transport de l'eau du côté cathodique d'une pile PEM. Des réponses à ces constats seront proposées dans les chapitres suivants. Un dispositif expérimental, spécialement conçu pour cette étude, est décrit dans le chapitre II. Ce banc permet de montrer l'existence de plusieurs phénomènes physiques (chemins préférentiels, transport éruptif, régimes d'écoulements). Le chapitre III aborde l'influence de la mouillabilité des parois du canal de distribution des gaz, sur les régimes d'écoulements observés et sur l'évacuation des gouttes d'eau liquide. La formation dans le canal des gouttes ou des bouchons est éruptive. Un modèle numérique composé de quatre équations physiques reproduisant la dynamique éruptive de formation d'une goutte est détaillé chapitre IV. Plusieurs méthodes de résolutions y sont proposées. Dans un milieu poreux les chemins empruntés par l'eau liquide sont couplés. Le modèle numérique est donc complété, dans le chapitre V, afin de reproduire la formation éruptive et alternative de plusieurs gouttes. Les résultats numériques obtenus sont confrontés à l'expérience.



Figure 1 : Projet Mobypost, distribution de courrier grâce à des voitures à hydrogène, produit par énergie solaire.

<http://mobypost-project.eu/>

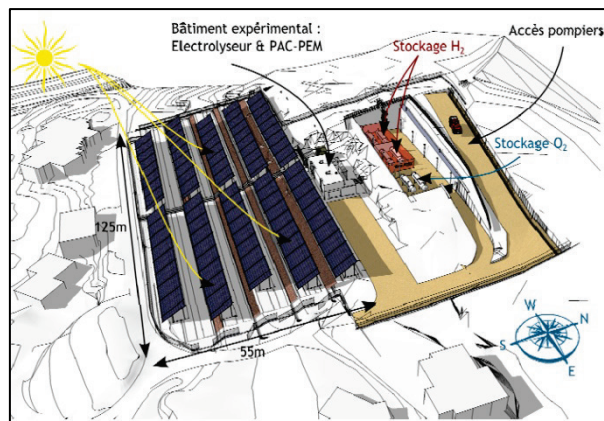


Figure 2 : Schéma du projet MYRTE couplant énergie solaire et pile à combustible.
<http://myrte.univ-corse.fr>.

Chapitre I

La pile à combustible : fonctionnement et transport de l'eau

Sommaire

1.	Fonctionnement d'une pile à combustible	6
1.1.	Les différentes technologies de piles	6
1.2.	Les piles de type PEM.....	7
1.3.	L'eau dans une pile à combustible PEM.....	9
2.	Introduction des phénomènes physiques	11
2.1.	Tension superficielle.....	11
2.2.	Loi de Laplace	11
2.3.	Angle de contact statique.....	12
2.4.	Longueur capillaire et nombre capillaire.....	14
2.5.	Influence de la texture du solide.....	15
3.	Transport de l'eau dans la GDL.....	16
3.1.	Influence de la mouillabilité	19
3.2.	Chemins préférentiels ou régime "capillary fingering"	21
3.3.	Transport éruptif	26
3.4.	Gradient de température / Transport d'eau liquide ou vapeur	29
3.5.	Effet de la compression de la GDL.....	30
4.	Transport de l'eau dans les canaux de distribution des gaz.....	30
4.1.	Régimes d'écoulements dans les canaux de distribution des gaz.....	31
4.2.	Mouillabilité des côtés du canal de distribution des gaz et mouillabilité de la GDL.....	34
4.3.	Géométrie des canaux.....	36
4.4.	Gravité	38
5.	Positionnement de ces travaux de thèse	39

Ce premier chapitre présente, dans un premier temps, les différentes technologies de piles à combustible, le fonctionnement général des piles de type PEM ainsi que les difficultés pouvant survenir lors de leur fonctionnement. La bonne gestion de l'eau apparaît comme un point crucial permettant l'optimisation des performances et la stabilité dans le temps de ces performances.

Dans la section 2, certains principes physiques utilisés dans ces travaux de thèse sont définis. Puis dans la section 3, le transport de l'eau au travers de la GDL (Gaz Diffusion Layer) qui est un milieu poreux est détaillé. Cette synthèse montre la nécessité d'une meilleure compréhension du phénomène de transport éruptif au sein de ce milieu poreux.

La section 4, présente, quant à elle, le transport de l'eau dans les canaux de distribution des gaz. Les différentes études présentes dans la littérature ne s'accordent pas, des obstacles scientifiques doivent encore être levés sur ce point. Cette étude bibliographique permettra de positionner nos travaux par rapport à l'état de la recherche actuelle.

1. Fonctionnement d'une pile à combustible

Une pile à combustible convertit en énergie électrique, en eau et en chaleur, l'énergie chimique issue de la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 . Elle est constituée d'une anode et d'une cathode séparée par un électrolyte.

Plusieurs technologies de pile à combustible sont présentées dans ce paragraphe. Les piles PEM (Proton Exchange Membrane) sont les plus adaptées pour la production d'électricité dans des applications mobiles. L'étude présentée dans cette thèse se focalisera donc sur ces dernières.

1.1. Les différentes technologies de piles

Plusieurs technologies de pile à combustible existent. La réaction électrochimique se produisant dans les piles peut avoir lieu dans une large gamme de températures, de la température ambiante jusqu'à une température de 1000°C. Selon le niveau de températures retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, et les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient. Les informations ci-après sont issues du "mémento de l'hydrogène" [3].

- DMFC : « Direct Methanol Fuel Cells ». Cette pile fonctionne à basse température (80°C) avec différents types d'alcools. Le stockage du combustible sous forme liquide est un avantage mais cette technologie produit une faible densité de puissance. Elle sera donc plutôt utilisée pour alimenter les petits systèmes électroniques nomades.
- SOFC : « Solid Oxide Fuel Cells ». Cette pile fonctionne à très haute température (600-1000°C) avec une large gamme de combustibles. Cependant, elle rejettera du CO_2 si un autre combustible, comme du gaz naturel par exemple, est utilisé à la place de l'hydrogène. Cette pile possède le meilleur rendement (supérieur à 80%) et sera utilisée dans les applications stationnaires. Cependant, cette technologie est encore actuellement en développement.
- PEMFC : « Proton Exchange Membrane Fuel Cells » sont des piles fonctionnant à l'hydrogène à basse température (80°C). Elles sont particulièrement bien adaptées pour les systèmes embarqués comme le transport. En effet, leur faible température permet des variations de

régime rapides et le démarrage de la pile ne demande pas un temps de chauffe important. Les piles de type PEM sont déjà utilisées dans des flottes de véhicules captifs, comme les Kangoo ZE de La Poste ou des chariots élévateurs d'Air Liquide.

Le Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN) a développé une expertise dans le fonctionnement des piles à combustibles [12]. Ses liens avec l'association étudiante Polyjoule, ont permis plusieurs recherches sur l'optimisation des performances des piles [13][14][15]. Le choix de la technologie PEM s'est fait dans la continuité de ces travaux déjà existants.

1.2. Les piles de type PEM

Dans les piles à combustible de type PEM, l'électrolyte est une membrane échangeuse de protons. De l'hydrogène est amené à l'anode tandis que la cathode est alimentée en oxygène. Au niveau de l'anode, les molécules d'hydrogène se séparent en protons et en électrons par la demi-réaction d'oxydation, équation 1.1. Lorsque l'anode et la cathode sont reliées électriquement, les protons passent à travers l'électrolyte, aussi appelé membrane, pour rejoindre la cathode. Les électrons sont conduits à la cathode par le circuit électrique en alimentant les appareils électriques. Au niveau de la cathode, les protons, les électrons réagissent avec les molécules d'oxygène pour former de l'eau par la demi-réaction de réduction, équation 1.2.



Une pile à combustible est constituée d'un assemblage en série de cellules, appelé « stack ». Une cellule, schématisée Figure I - 1, est composée des éléments suivants [3]:

- Deux plaques bipolaires de graphite assurant la circulation des électrons et la diffusion des réactifs.
- Deux milieux poreux, appelées GDL (Gaz Diffusion Layer) permettant la diffusion des gaz. Une GDL est composée de fibres de carbone permettant le transport des électrons. Elle doit idéalement avoir une porosité élevée afin de faciliter la diffusion des gaz et l'évacuation de l'eau. La GDL sera décrite plus en détails dans la suite de ce chapitre.
- Un électrolyte, appelée membrane échangeuse de protons, en Nafion. Elle est un isolant électrique et laisse passer les protons tout en bloquant les molécules d'oxygène et d'hydrogène. Les transferts ayant lieu au sein de la membrane seront également détaillés ultérieurement.
- Deux couches catalytiques composées de grains de platine sur un support carboné permettant l'accélération de la réaction entre les gaz.

De nombreuses études sont menées afin d'optimiser les performances de la pile. Celles ci peuvent être des études in situ [16][17][10] c'est-à-dire dans une pile en fonctionnement ou ex situ [4][5][18][8][19] afin de s'affranchir de la réaction électro chimique.

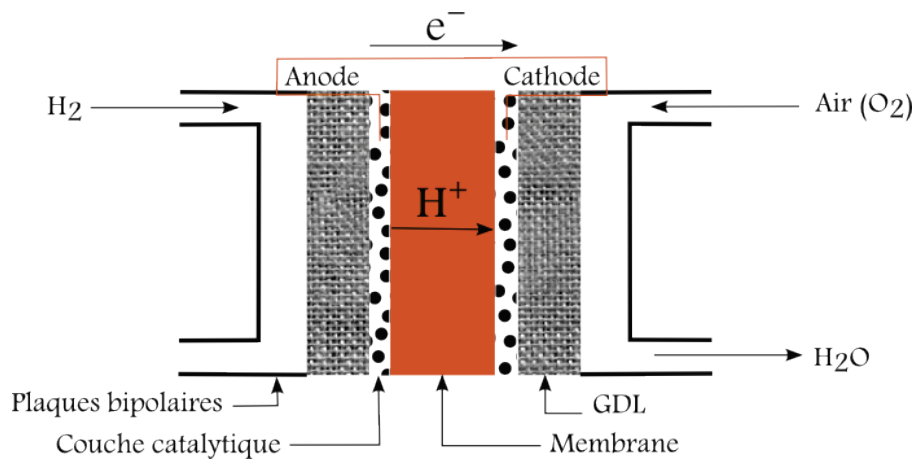


Figure I - 1 : Schéma d'une cellule élémentaire de PEM.

La Figure I - 2 présente les nombreux transferts de masse et de chaleur ayant lieu simultanément au cœur d'une pile à combustible en fonctionnement. Ainsi, de l'eau liquide est présente au sein de la GDL. Elle se déplace par capillarité, des sites catalytiques vers les canaux de distribution des gaz. Elle peut se condenser dans la GDL ou s'évaporer suivant les conditions de fonctionnement de la pile. Des électrons circulent de la plaque bipolaire aux sites catalytiques afin de permettre la demi-réaction du côté cathodique. La diffusion des réactants nécessaires à cette demi-réaction se fait également au sein de la GDL. Des transferts de chaleurs ont également lieu en cœur de pile à combustible. Les molécules d'oxygène peuvent passer d'un canal à l'autre en traversant la GDL, ce qui provoque de la convection. La chaleur produite en cœur de pile peut également être évacuée par conduction.

La GDL est un composant clé dans la pile à combustible. C'est un lieu de passage de nombreux éléments nécessaires au bon fonctionnement de cette dernière.

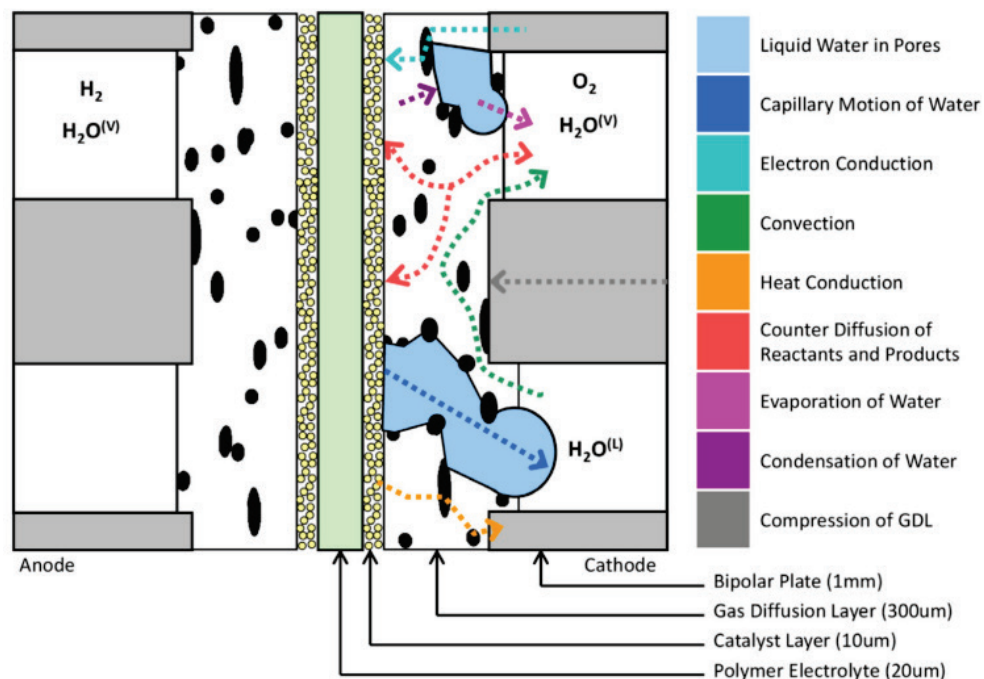


Figure I - 2 : Transferts de masse et de chaleur en cœur de pile à combustible PEMFC [20].

1.3. L'eau dans une pile à combustible PEM

L'eau est présente à plusieurs endroits de la pile à combustible. Le schéma, Figure I - 3, présente les différents déplacements d'eau dans la pile. Le schéma, Figure I - 4 présente les différentes causes de diminution des performances d'une pile.

L'eau liquide qui sature la membrane est nécessaire au transport des protons au travers de cette membrane. S'il n'y a pas d'eau dans la membrane, les protons ne peuvent pas circuler (Figure I - 4 (1)), on parle alors d'assèchement (ou "drying"). Lorsque de l'eau est présente en quantité suffisante, le transport des protons au sein de la membrane crée de l'électro osmose, l'eau migre de l'anode vers la cathode (Figure I - 3).

L'eau est également le produit de la réaction du côté cathodique de la pile. Cependant, lorsqu'elle est présente en grande quantité sous forme liquide, elle limite la diffusion des molécules d'oxygène jusqu'aux sites catalytiques et noie la pile (Figure I - 4 (2) et (3)). On parle de noyage (ou "flooding") d'une pile à combustible lorsque de l'eau liquide présente en trop grande quantité empêche la diffusion des gaz et donc empêche les réactions électro chimiques de s'effectuer. Trop d'eau restant au niveau des sites catalytiques entraîne de l'osmose (Figure I - 3), l'eau migre de la cathode vers l'anode [17]. Lorsque les densités de courants imposées sont grandes, cette diffusion d'eau de la cathode vers l'anode est faible car elle est compensée par l'électro osmose [21].

Le transport de l'eau des sites catalytiques aux canaux de distribution des gaz puis des canaux vers l'extérieur peut se faire sous forme liquide ou vapeur en fonction de la température du milieu. Ce gradient de température peut entraîner de la condensation lorsque les réactants sont saturés. A notre connaissance, aucune étude n'indique que l'eau se forme sous forme liquide au niveau des sites catalytiques. Cependant, il a été montré expérimentalement que l'excès d'eau liquide perce la GDL et arrive dans le canal de distribution [22][23][24][25]. L'eau liquide ainsi évacuée jusqu'au canaux de distributions peut les obstruer entièrement ou partiellement et gêner la distribution des gaz (Figure I - 4 (4)).

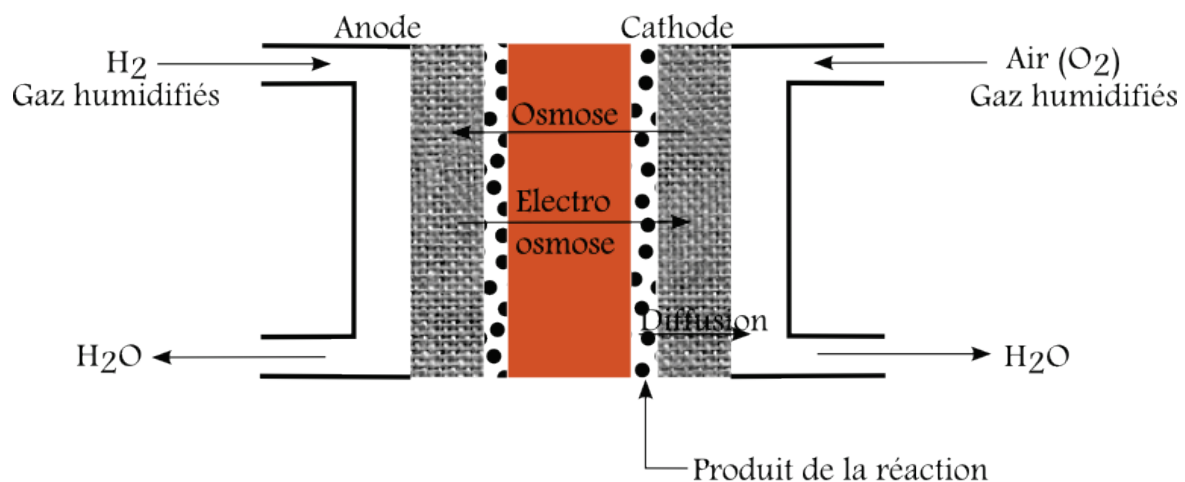


Figure I - 3 : Schéma du transport de l'eau dans la pile à combustible.

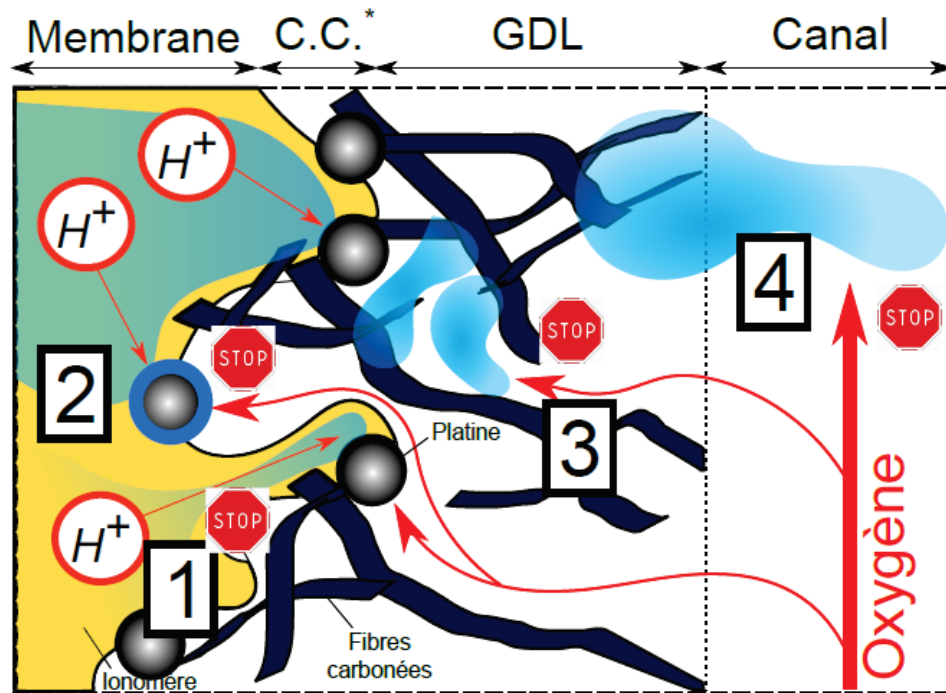


Figure I - 4 : Différentes causes de diminution des performances d'une pile à combustible PEM [12], (1) déshydratation de l'électrolyte, (2) eau liquide recouvrant les sites catalytiques, (3) gouttes liquide entre les fibres de la GDL, (4) engorgement des canaux.

La gestion de l'eau dans la pile nécessite de trouver un équilibre entre le noyage, qui empêche les réactants d'accéder aux sites catalytiques, et l'assèchement qui est une carence en eau et qui ne permet pas aux protons de traverser la membrane. Ces deux modes entraînent une diminution significative des performances [12]. L'étude de l'eau dans la pile à combustible PEM est donc une des clés pour l'optimisation et la stabilité des performances.

Le noyage est un phénomène qui se produit au niveau des électrodes de la pile, dans la GDL ou dans les canaux du côté anodique comme du côté cathodique [17], il a lieu lorsque l'eau liquide est mal évacuée. La GDL est un milieu poreux présent dans la pile entre les canaux de distribution des gaz et les sites catalytiques qui permettent à l'eau d'être évacuée vers les canaux de distribution d'air mais aussi à l'air d'accéder aux sites catalytiques. C'est pour cette raison que l'étude des interactions entre la GDL et les canaux de distribution est importante. Des études théoriques, numériques ou expérimentales ont été menées ex situ afin de s'affranchir de la réaction chimique et en se focalisant sur le transport de l'eau soit dans la GDL [4][5][18], soit dans le canal de distribution d'air [8][19]. Cette étude bibliographique est donc divisée en deux principales parties, l'une porte sur l'eau dans la GDL et l'autre porte sur l'eau dans les canaux de distribution des gaz. Ces deux parties majeures sont précédées d'une partie introduisant certains phénomènes physiques.

2. Introduction des phénomènes physiques

Le transport s'effectuant dans des milieux poreux non saturé, d'épaisseur comprise entre 180 µm et 325 µm et de porosité comprise entre 80% et 90% [4][15][26], la tension superficielle et la mouillabilité jouent un rôle majeur dans le transport de l'eau sous forme liquide. C'est pour cette raison qu'une définition de certains phénomènes physiques telle que la tension superficielle, l'angle de contact statique, la longueur capillaire et la super hydrophobicité est importante.

2.1. Tension superficielle

La force de tension superficielle, notée γ , est une force de cohésion du fluide, elle s'exprime en mN/m. Elle s'oppose à la déformation d'un fluide en contact avec un gaz. Cette force est à l'origine du déséquilibre de pression à l'interface liquide/gaz. En effet, à l'interface, les molécules de fluide ne réagissent pas de la même manière avec leurs voisines qu'avec celles situées vers l'intérieur du fluide comme il est schématisé Figure I - 5. Les molécules situées à la surface cherchent à minimiser l'interface car elles sont dans une situation de déséquilibre énergétique. La tension superficielle peut être vue comme l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire d'une surface [27][28][29].

Une interface est donc sous tension. Elle est le résultat de l'équilibre des forces interfaciales entre deux matériaux. A l'interface solide/liquide/gaz, trois forces de tension interfaciale sont en équilibre (schématisé Figure I - 7) : la tension de surface solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz.

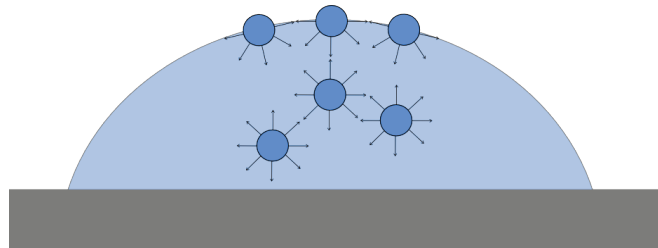


Figure I - 5 : Schéma représentant la force de tension superficielle.

2.2. Loi de Laplace

La pression, de part et d'autre d'une interface liquide/gaz, n'est pas identique. Cette différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte est reliée au rayon de courbure de cette goutte par la loi de Laplace. La loi de Laplace, aussi appelée pression capillaire, est une conséquence directe de la tension de surface. Un bilan de forces exercées sur un élément de volume d'une goutte de rayon R permet de la démontrer (Figure I - 6). La loi de Laplace est définie par l'équation 1.3 ci-après [27] :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG}}{R} \quad 1.3$$

Avec

- ΔP : différence de pression [Pa]

- γ_{LG} : tension de surface liquide gaz [mN/m]
- R : rayon de courbure de la goutte [mm]

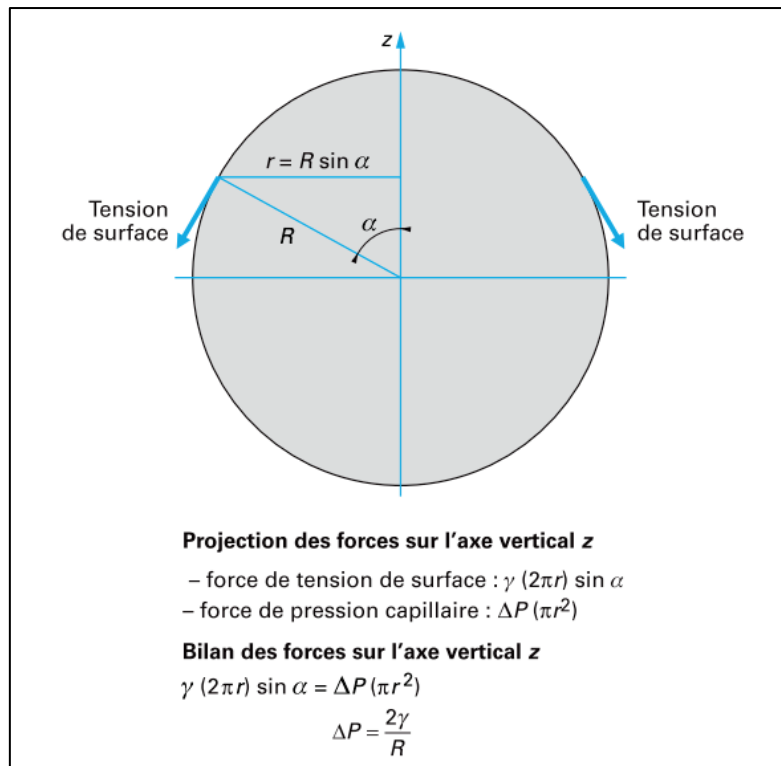


Figure I - 6 : Bilan des forces exercées sur un élément de volume d'une goutte de rayon R [27].

2.3. Angle de contact statique

Lorsqu'un liquide est en contact avec un solide et un gaz, un angle se forme le long de la ligne de contact. Cet angle est appelé angle de contact statique. Il est représenté Figure I - 7, lorsque les forces de tension superficielle sont en équilibre. Cet angle permet de déterminer la mouillabilité d'un matériau. Une relation appelée, relation de Young est obtenue par projection des tensions superficielles sur le solide, à l'équilibre :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad 1.4$$

Avec

- θ : angle de contact statique [°]
- γ_{SV} : tension de surface solide vapeur [mN/m]
- γ_{SL} : tension de surface solide liquide [mN/m]
- γ_{LV} : tension de surface liquide vapeur [mN/m]

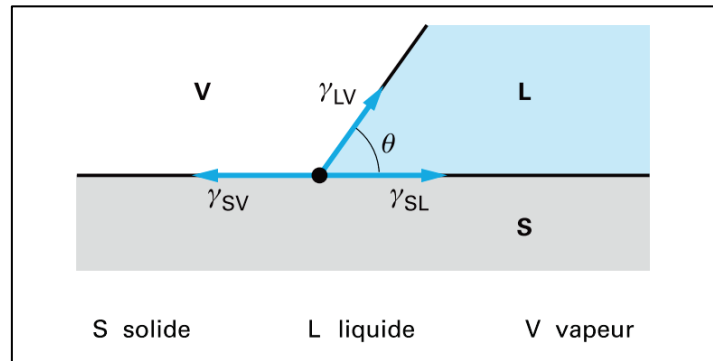


Figure I - 7 : Construction de Young à la ligne de contact (point noir) [28].

Dans un milieu poreux non saturé, où deux phases coexistent, on parle de phase mouillante pour la phase qui a un angle de contact statique θ avec le solide inférieur à 90° , et on parle de phase non mouillante lorsque la phase a un angle de contact statique θ supérieur à 90° . Par exemple, sur le schéma du dessus de la Figure I - 8, le milieu est hydrophile, l'angle statique de contact est inférieur à 90° , l'eau est la phase mouillante et l'air la phase non mouillante. Inversement, sur le schéma du bas de la Figure I - 8, le milieu est hydrophobe, l'angle de contact statique est supérieur à 90° , l'eau est la phase non mouillante et l'air est la phase mouillante. Il est à noter que cette classification est remise en cause par certains auteurs [30][31][32], pour qui l'imbibition spontanée d'un milieu poreux non saturé par un fluide mouillant n'est possible que pour $\theta < 50^\circ$.

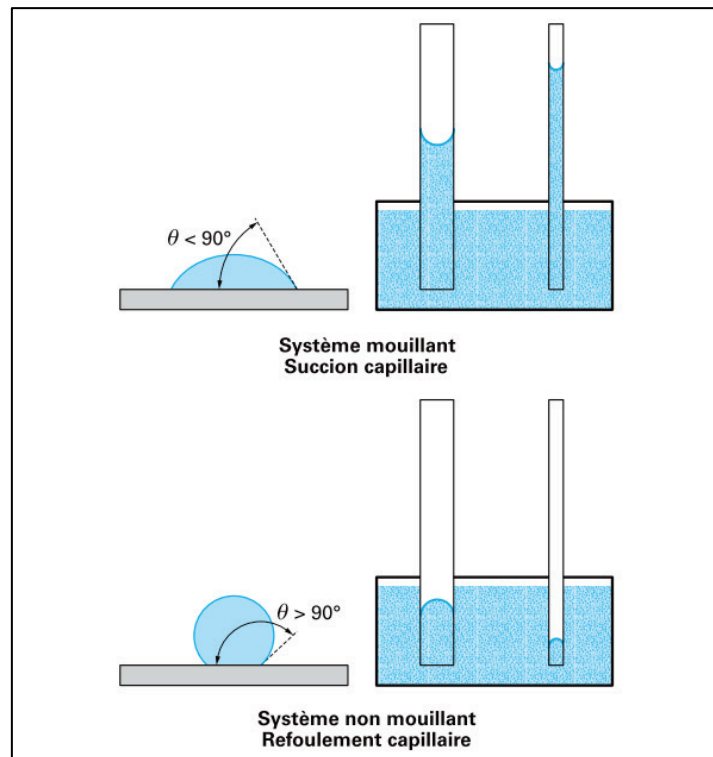


Figure I - 8 : Phase mouillante ou phase non mouillante [27].

2.4. Longueur capillaire et nombre capillaire

Le comportement d'une goutte posée sur un solide dépend de sa taille. La longueur capillaire d'une goutte permet de déterminer si la gravité amincit la goutte ou si les forces de tension superficielle vont s'opposer à l'étalement de celle-ci. La longueur capillaire est définie par l'équation suivante [28] :

$$l = \sqrt{\frac{\gamma_{LG}}{\rho g}} \quad 1.5$$

Avec

- γ_{LG} : tension de surface liquide gaz [mN/m]
- ρ : masse volumique [kg/m³]
- g : accélération de la pesanteur [m/s²]

Lorsque la taille du système est plus petite que la longueur capillaire, ce sont les forces capillaires qui prédominent et les forces gravitationnelles peuvent être négligées. Une goutte plus grosse que la longueur capillaire est déformée par la gravité et s'étale. Au contraire, une goutte micrométrique semble échapper à la gravité et seules les forces de surface influencent sa forme. La longueur capillaire de l'eau est 2,7 mm [28].

Dans un écoulement de fluide, le nombre capillaire est utilisé afin de savoir si l'écoulement est dominé par les forces de tension superficielle ou par les forces de viscosité. Le nombre capillaire est un nombre sans dimension :

$$Ca = \frac{v\mu}{\gamma_{LG}} \quad 1.6$$

Avec

- v : vitesse [m/s]
- μ : viscosité dynamique [kg/(m.s)]
- γ_{LG} : tension de surface liquide gaz [mN/m]

Pour les GDL utilisées dans les piles à combustible PEM et les régimes d'écoulements communément rencontrés, le nombre capillaire Ca est de l'ordre de 10^{-6} (Tableau I - 1). L'épaisseur de la GDL étant inférieure à la longueur capillaire, le transport de l'eau y est dominé par les forces de tension superficielle. D'autres éléments géométriques comme la tortuosité, la surface spécifique ou la porosité peuvent également avoir une influence sur les phénomènes qui se produisent à l'intérieur d'un milieu poreux.

Vitesse [m/s]	Viscosité dynamique de l'eau [kg/(m.s)]	Tension de surface liquide gaz [mN/m]	Nombre Capillaire
0,2 - 1,1	$1 \cdot 10^{-3}$	73	$2,8 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$

Tableau I - 1 : Calcul du nombre capillaire pour les vitesses d'air utilisées dans ces travaux de thèse.

2.5. Influence de la texture du solide

Le caractère mouillant ou non mouillant d'une surface peut être amplifié par la texture ou la structure de la surface [33]. En effet, un solide hydrophobe le devient d'avantage lorsqu'il est rugueux, il devient "super hydrophobe". De même, un solide hydrophile devient "super hydrophile" lorsqu'il est rugueux [29]. La Figure I - 9 montre que la mouillabilité peut être contrôlée par la rugosité du solide. Ainsi, en haut de la Figure I - 9, le solide hydrophile devient plus hydrophile encore et en bas de la Figure I - 9, le solide hydrophobe devient plus hydrophobe encore.

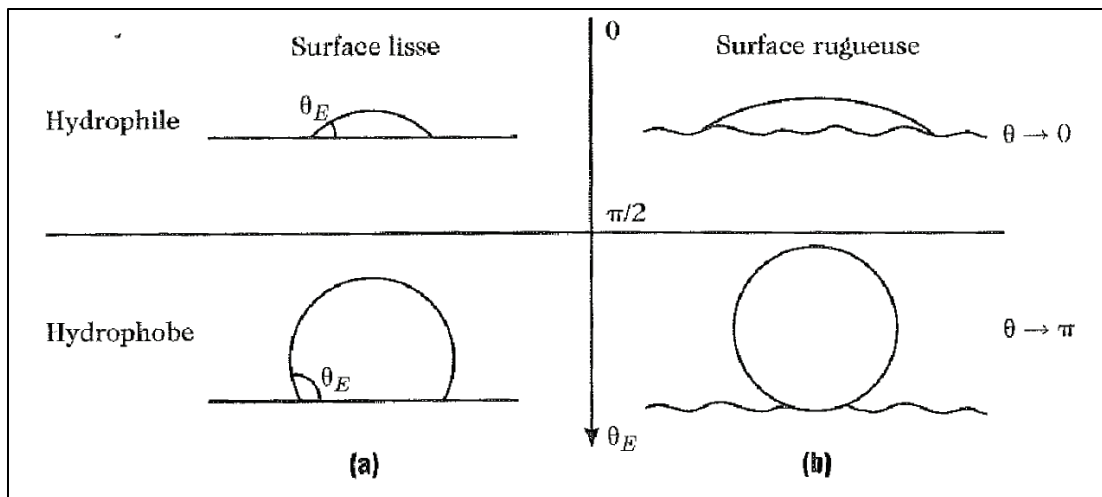


Figure I - 9 : Contrôle de la mouillabilité d'un solide par sa rugosité [29].

Dans le modèle de Wenzel, schématisé Figure I - 10 (a), les espaces inter-rugosité sont remplis de liquide, ce qui conduit à une forte adhésion de la goutte sur la surface. Le modèle de Cassie, schématisé Figure I - 10 (b), suppose quant à lui, que les espaces restent remplis de gaz. La goutte de liquide est ainsi en équilibre sur une surface composite solide/gaz, elle repose uniquement sur les rugosités.

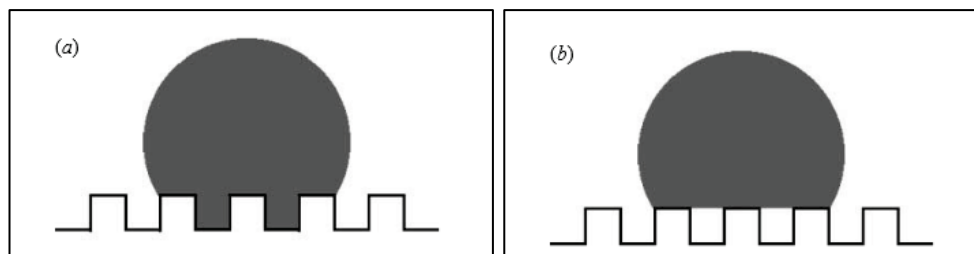


Figure I - 10 : Deux positions possibles pour une goutte sur une surface texturée
(a) Wenzel (b) Cassie [33]

3. Transport de l'eau dans la GDL

Les GDL couramment utilisées dans les piles sont de marque SGL, Toray ou Grafit U dont l'épaisseur est comprise entre 180 μm et 325 μm et la porosité comprise entre 80% et 90% [4][15][26]. La distribution des tailles des pores et des gorges pour les GDL Toray 090 et SGL 10BC est reproduite Figure I - 11.

Les GDL sont produites sous la forme de tissus ("cloth") ou de feutre ("paper"), comme illustré Figure I - 12. Une GDL peut également être superposée à une MPL (Micro Porous Layer), un autre milieu poreux ayant des tailles de pores plus petites. L'épaisseur de la MPL varie de 10 à 50 μm suivant les fabricants [4]. Lorsqu'elle est utilisée, elle est placée entre la couche catalytique et la GDL.

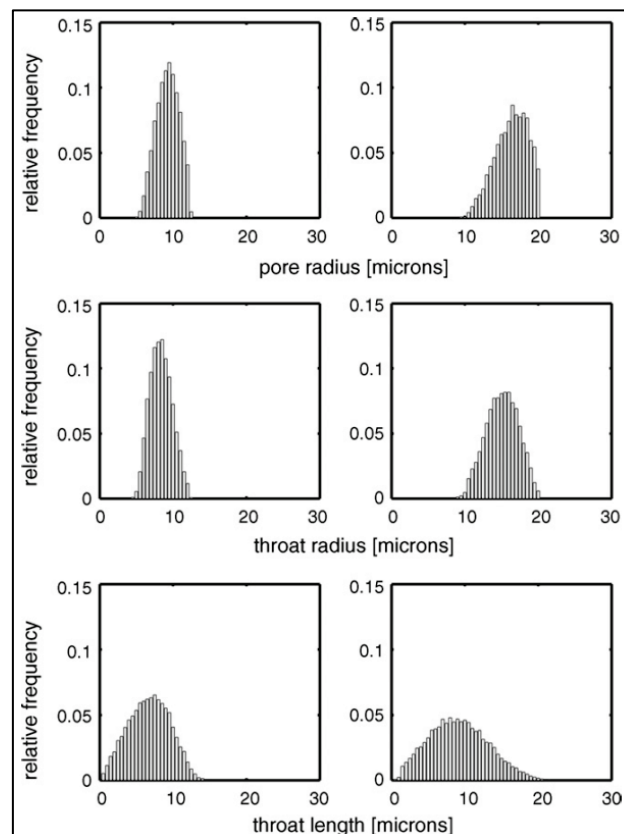


Figure I - 11 : Histogramme de la taille des pores et des gorges ainsi que de la longueur des gorges (à droite) Toray 090 (à gauche) SGL 10BA [34].

Les études portant sur le transport de l'eau liquide dans la GDL ont pour but de comprendre de quelle manière l'eau, produite au niveau des sites catalytiques, s'écoule au travers de ce milieu poreux.

La loi de Darcy est habituellement utilisée pour modéliser les écoulements dans des milieux poreux en faisant l'hypothèse de milieux continus. Cependant, la taille d'un volume élémentaire représentatif est supérieure à l'épaisseur de la GDL. La discrétisation de la GDL n'est donc pas suffisamment fine pour mettre en évidence certains phénomènes comme l'existence de chemins préférentiels ou les Haines Jumps décrits ultérieurement. L'utilisation de la loi de Darcy, pour les

études numériques des GDL, est donc limitée [36]. On préférera l'approche en réseau de pores [36][37] ou encore les mécanismes d'invasion-percolation comme loi d'invasion du réseau [38][39].

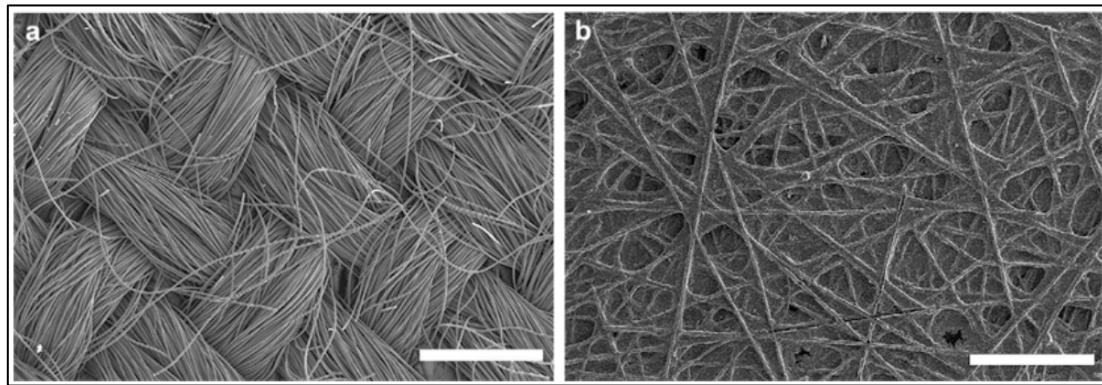


Figure I - 12 : (a) Tissus (b) Feutre [35].

L'approche en réseau de pores permet de décrire une large gamme de propriétés comme la pression capillaire, les coefficients de transfert de masse ou la perméabilité relative du milieu [40]. Un réseau de pores est composé de pores reliés entre eux par des gorges comme présenté sur la Figure I - 13. Cette figure montre une image en 3D d'un milieu poreux ainsi que son réseau de pores équivalent composé de pores et de gorges. Afin de reproduire au mieux la complexité d'un milieu poreux réel, un volume, une conductance, un rayon et une forme peuvent être affectés aux pores et aux gorges. La taille des pores peut également être distribuée de façon aléatoire [37][41]. Le réseau de pores est ensuite assimilé à un réseau de résistances équivalentes où chaque nœud représente un pore. La valeur de chaque résistance équivalente est déterminée grâce à la taille, le volume ou encore la mouillabilité du milieu poreux. Un bilan de flux sur chaque nœud permet ensuite d'obtenir l'inconnue cherchée (pression, concentration de chaque phase ...) [34].

Lors de l'utilisation de l'algorithme percolation d'invasion, le réseau de pores est également assimilé à un réseau de résistances électriques équivalentes. Ces résistances sont déterminées uniquement à partir de la géométrie des pores. Le chemin de moindre résistance est ensuite calculé par l'algorithme à partir d'une condition initiale bien définie [42]. Ce mécanisme d'invasion-percolation est un processus itératif qui cherche à chaque étape la plus faible résistance afin de faire avancer le fluide.

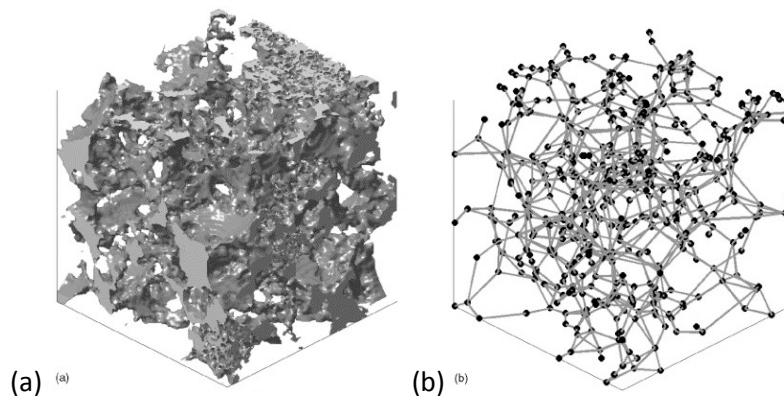


Figure I - 13 : (a) Image en 3D d'un milieu poreux (b) Réseau topologiquement équivalent de pores reliés par des gorges [40].

Un diagramme, Figure I - 14, basé sur deux nombres adimensionnels, le nombre capillaire Ca et le ratio visqueux M permet d'évaluer les profils de déplacement des fluides dans le poreux [43]. Le ratio visqueux est défini de la manière suivante :

$$M = \mu_{nw} / \mu_w \quad 1.7$$

Avec

- μ_{nw} : viscosité dynamique de la phase non mouillante [kg/(m.s)]
- μ_w : viscosité dynamique de la phase mouillante [kg/(m.s)]

Viscosité dynamique [kg/(m.s)]		Configuration	M [-]
Eau	$1 \cdot 10^{-3}$	Hydrophile	$1.02 \cdot 10^{-2}$
Air	$1.02 \cdot 10^{-5}$	Hydrophobe	98

Tableau I - 2 : Calcul du ratio visqueux dans les configurations hydrophile ou hydrophobe.

Le diagramme dépend des propriétés des fluides mais aussi de la morphologie et de la mouillabilité du milieu poreux. Pour les GDL présentées précédemment et d'épaisseur inférieure à la longueur capillaire, le nombre capillaire Ca est de l'ordre de 10^{-6} . Le transport de l'eau y est donc dominé par les forces de tension superficielle. Dans le cas d'une GDL hydrophobe, ce qui est généralement le cas après un dépôt de PTFE, l'eau est la phase non mouillante. L'écoulement, schématisé en bas à gauche de la Figure I - 14, est donc caractérisé par la formation de doigts de tailles différentes et appelé « capillary fingering ».

L'utilisation de ce diagramme suppose que la mouillabilité à l'intérieur de la GDL soit constante, or il a été montré [44][45] que la mouillabilité à l'intérieur d'un milieu poreux peut être non homogène. En effet, l'ajout de Téflon pour enrober les fibres de carbone de la GDL entraîne une hétérogénéité chimique du milieu poreux [46]. Afin d'enrober les fibres de la GDL, celle-ci est immergée dans une solution contenant des particules de PTFE dispersées, puis la GDL est séchée à la pression atmosphérique ou par pression à vide. Ito et al. [47] ont montré que la distribution de PTFE dépend des conditions de séchage. Ainsi, la distribution de PTFE au travers de la GDL est hétérogène avec une forte concentration à la surface de la GDL et une faible concentration dans l'épaisseur de celle-ci [48].

Lorsque la GDL est hydrophobe, l'eau étant le fluide non mouillant, une surpression capillaire est nécessaire pour pousser l'eau dans ces pores hydrophobes. En outre, plus la quantité de téflon (ou PTFE) déposé sur la GDL est importante, plus la GDL sera hydrophobe et donc plus la pression à imposer pour que l'eau passe à travers la GDL sera grande [44]. L'effet désiré d'un traitement au PTFE étant de faire croître le travail nécessaire pour forcer l'eau dans la GDL et décroître celui pour évacuer l'eau [49].

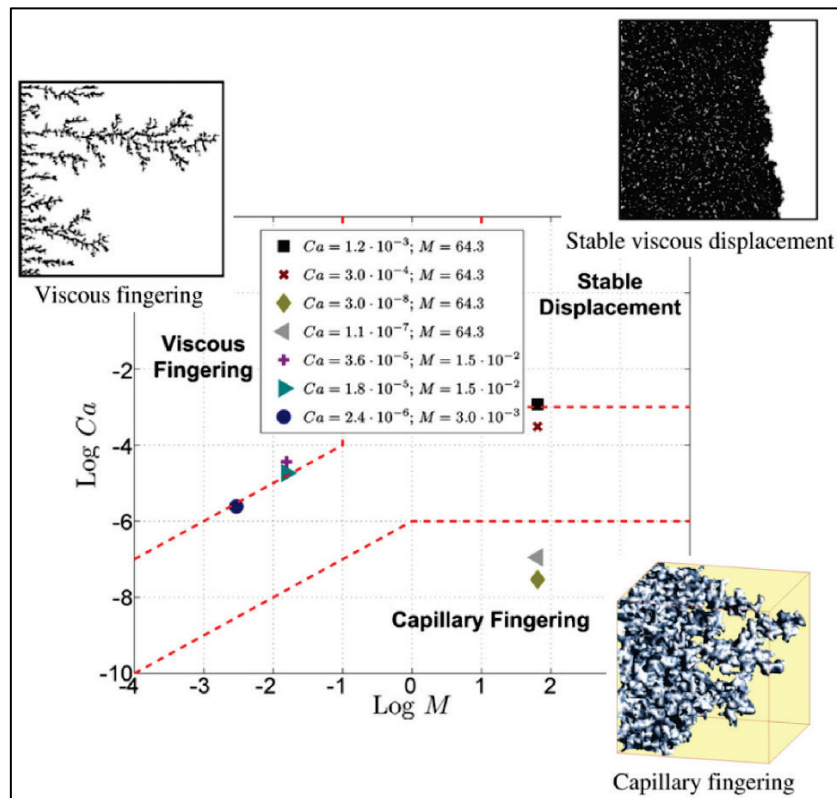


Figure I - 14 : Diagramme de phase dans le cas du drainage (déplacement d'un fluide mouillant par un fluide non mouillant) [50][51].

Dans la suite de ce paragraphe, l'influence de la mouillabilité sur les écoulements dans la GDL va être détaillée. La présence de chemins préférentiels empruntés par l'eau et l'influence de la présence d'une MPL seront expliquées. Un phénomène de transport éruptif de l'eau liquide pouvant avoir lieu dans un milieu poreux sera également décrit. Ce transport éruptif a lieu lorsque l'eau est présente sous forme liquide dans le GDL, mais lorsque la température est élevée, celle-ci peut également se trouver sous forme vapeur. Dans un dernier temps, l'effet de la compression de la GDL sera décrit.

3.1. Influence de la mouillabilité

Anderson [31] définit la mouillabilité de la façon suivante : un système est hydrophile lorsque θ , l'angle statique de contact, schématisé Figure I - 7, est compris entre 0° et $60-75^\circ$ ou hydrophobe lorsque θ est compris entre 180 et $105-120^\circ$. Sinon, le système est plutôt considéré comme neutre ou mouillant de façon intermédiaire.

Dans un milieu poreux hydrophobe, pour lequel l'eau est le fluide non mouillant, la figure d'invasion obtenue expérimentalement par Chapuis et al. [39] est présentée Figure I - 15. La Figure I - 16 présente, quant à elle, la figure d'invasion de l'eau dans un milieu hydrophile. L'eau y est alors le fluide mouillant. L'injection de l'eau dans un milieu hydrophobe et l'aspiration d'eau dans un milieu hydrophile conduisent aux mêmes figures d'invasion [39]. En effet, dans les deux cas, la phase non mouillante remplace progressivement la phase mouillante.

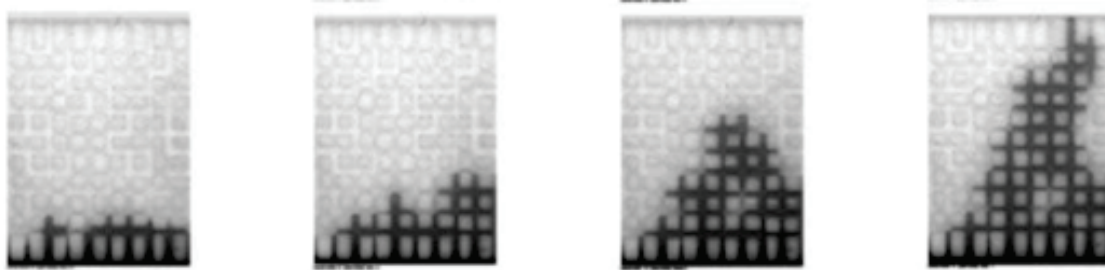


Figure I - 15 : Injection d'eau dans un micro modèle hydrophobe [39].

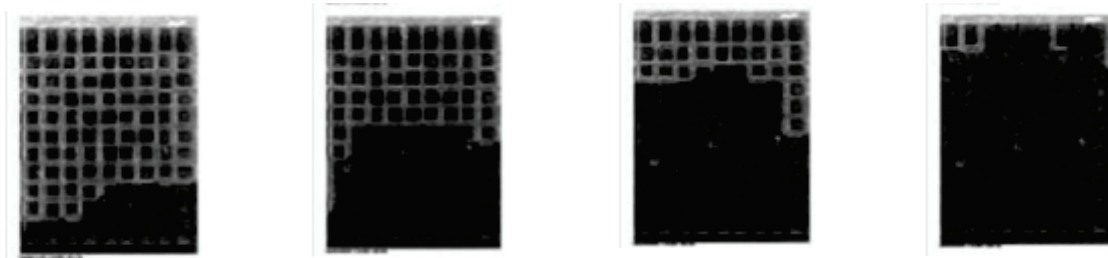


Figure I - 16 : Injection d'eau dans un micro modèle hydrophile [39].

Chapuis et al. [18] ont montré numériquement, Figure I - 17, que l'angle de contact a une influence sur le remplissage du milieu poreux. La transition entre les deux motifs hydrophile ou hydrophobe ne se situe pas directement à l'angle 90° mais elle se profile lentement entre les angles 80° et 100° . Les motifs d'invasion, Figure I - 15, Figure I - 16, Figure I - 17 et Figure I - 18 sont bien différents si le milieu poreux est hydrophile ou s'il est hydrophobe.

Or dans la pile à combustible, la GDL doit permettre l'évacuation de l'excès d'eau mais doit également permettre aux gaz d'accéder aux sites catalytiques. Sur la Figure I - 18, le schéma de l'invasion d'eau liquide et du transport d'oxygène dans une GDL, décrit la difficulté pour l'oxygène de traverser la GDL lorsque celle-ci est hydrophile. En effet, lorsque la GDL est hydrophile de façon homogène, l'invasion de l'eau forme un front compact empêchant l'accès du gaz à l'interface GDL/couche catalytique. Cependant, lorsque la GDL est hydrophobe, de larges régions restent accessibles à la phase gazeuse.

Lorsque la surface a une mouillabilité homogène, la phase non mouillante préférera les pores plus larges car la force nécessaire pour contrer l'énergie de surface défavorable à l'écoulement sera moins importante [7]. Cependant, le téflon (ou PTFE) utilisé pour rendre une GDL hydrophobe ne reste pas de façon homogène toute la durée de vie d'une pile [44]. Cette non-homogénéité du revêtement crée des zones plus hydrophiles, où l'eau circulera plus facilement que dans le reste de la GDL laissant ainsi des zones accessibles aux gaz. Le chemin choisi n'est donc pas forcément le plus large s'il est plus hydrophile car la pression capillaire sera moins importante. Ce chemin est appelé "chemin préférentiel". Le régime d'écoulement est alors le régime, décrit précédemment, appelé "capillary fingering".

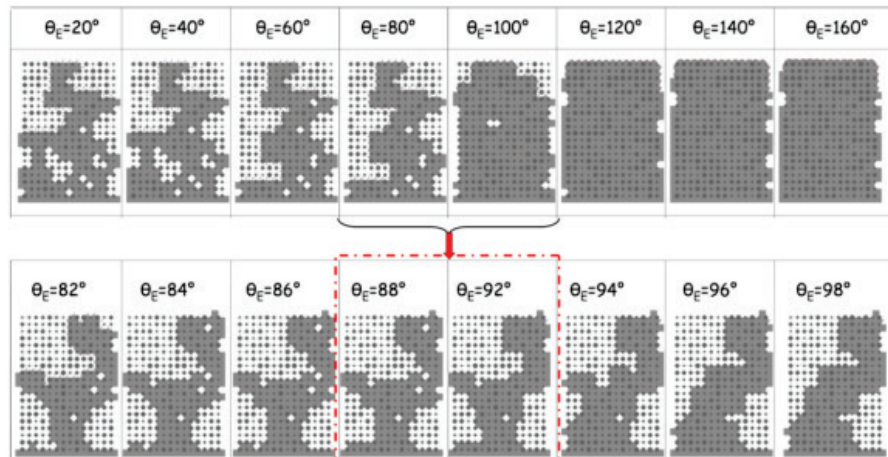


Figure I - 17 : Influence de l'angle statique de contact d'air sur le remplissage de la GDL [18].

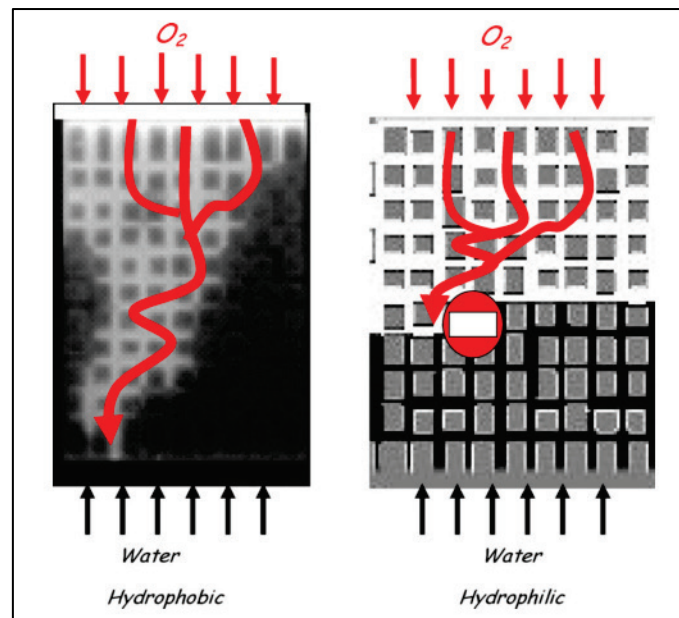


Figure I - 18 : Schéma de l'invasion d'eau liquide et du transport d'oxygène dans une GDL hydrophobe ou hydrophile.

3.2. Chemins préférentiels ou régime "capillary fingering"

Plusieurs études expérimentales ont montré l'existence de chemins préférentiels empruntés par l'eau au travers d'une GDL [4][5]. Le chemin emprunté par un fluide fluorescent au travers de la GDL est représenté Figure I - 19. Cette image obtenue par tomographie montre qu'autour d'un chemin préférentiel, quelques autres chemins se tracent. Cependant, lorsqu'une goutte apparaît, ces autres chemins sont aspirés par succion capillaire vers le chemin principal. La loi de Laplace, équation 1.3 décrite section 2.2, permet d'expliquer ce phénomène. Ainsi lorsqu'une goutte grossit, son rayon de courbure augmente et la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte diminue. Cette diminution de pression à l'intérieur de la goutte en formation entraîne "l'aspiration" de chemins secondaires. Cette "aspiration" est schématisée Figure I - 20 où une goutte en train de

grossir entraîne la récession d'un chemin secondaire. Cet écoulement s'explique par le fait que le fluide se dirige vers la zone de plus faible pression qu'est devenue la goutte en grossissant.

D'autres études mettent également en évidence qu'une interconnexion entre deux chemins en compétition peut entraîner la récession de l'un d'eux comme schématisé Figure I - 20 [7][52][53]. Les chemins choisis par l'eau changent de façon intermittente grâce à ces interconnexions. L'eau préférera passer par les pores les plus grands lorsque la mouillabilité est la même. Cependant, lorsqu'une rupture du revêtement en téflon apparaît, elle entraîne une perte d'hydrophobicité. Cette zone deviendra le chemin préférentiel.

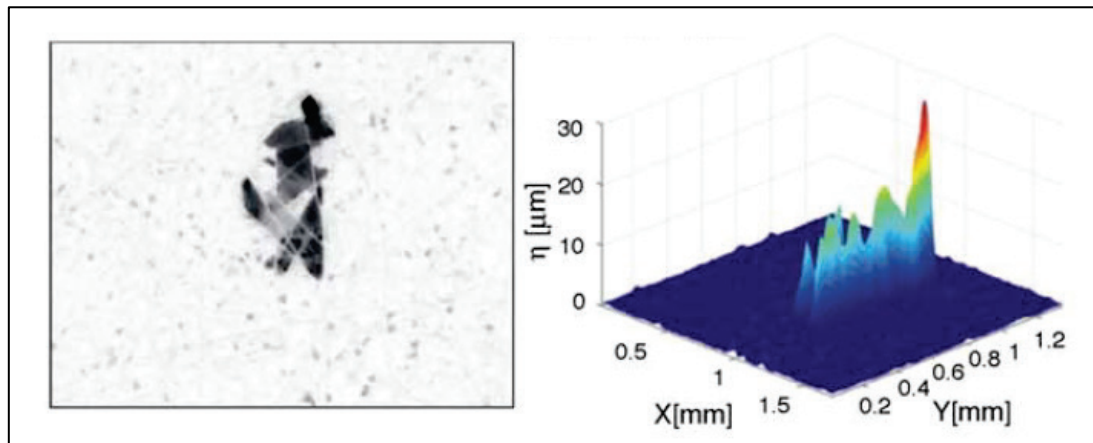


Figure I - 19 : Remplissage de la GDL, image 2D et 3D [5].

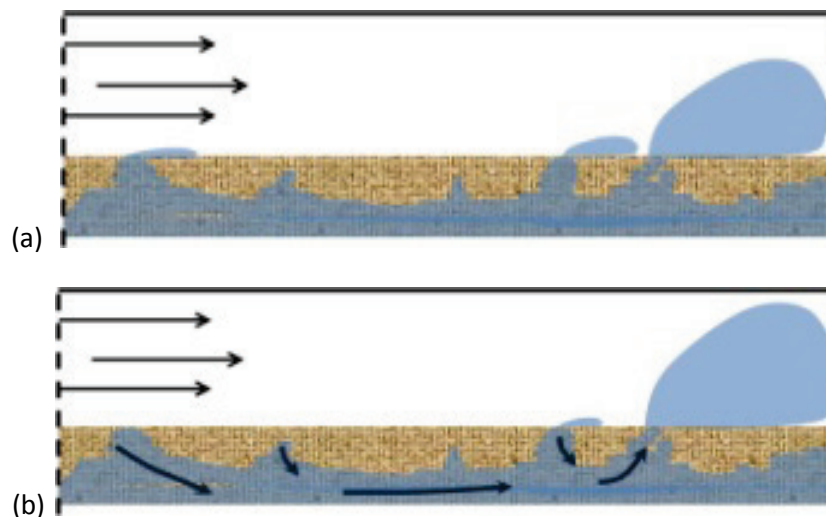


Figure I - 20 : Schéma représentant le transport de l'eau au travers d'une GDL [54] (a) au temps t (b) au temps $t+10$ secondes.

Il a été observé que la présence d'une MPL (MicroPorous Layer), un milieu poreux dont la taille des pores est plus fine que ceux présents dans la GDL, accroît considérablement les performances de la pile et stabilise la densité de courant d'une cellule [55][56]. Ces meilleures performances, observées in situ par Deevanhxay et al. [55], semblent être expliquées par le fait que la présence d'une MPL réduit le nombre de chemins empruntés par l'eau et les stabilise, comme schématisé Figure I - 21. La

présence d'une MPL permettrait également un contact plus proche et plus fin avec la couche catalytique, et diminuerait l'accumulation d'eau possible entre la GDL et la couche catalytique [56]. Ainsi, au travers de la GDL, plus de place est laissée pour l'accès des gaz à la couche catalytique.

Le nombre de chemins préférentiels empruntés par l'eau est variable : il dépend de la présence ou non d'une MPL. Lu et al. [4] ont observé qu'en l'absence de MPL l'eau a plusieurs chemins préférentiels ainsi que des chemins secondaires autour des chemins initiaux. Lorsque la MPL est présente, Figure I - 21, peu de chemins sont créés et le nombre de chemins secondaires est diminué.

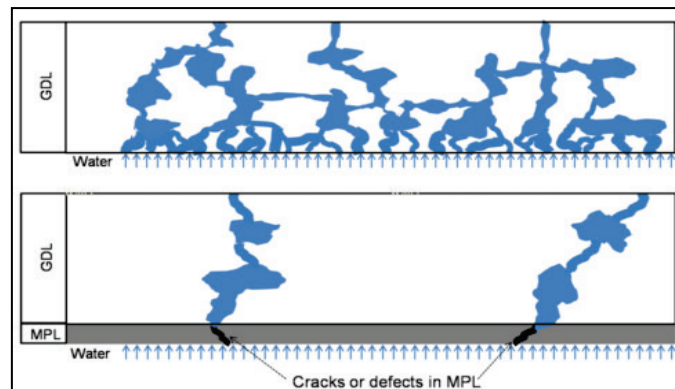


Figure I - 21 : Transport de l'eau dans une GDL avec ou sans MPL [4].

La taille des pores d'une MPL est de l'ordre de $0.2 - 0.3 \mu\text{m}$ [57]. La pression capillaire calculée grâce à la loi de Laplace, décrite section 2.2, est représentée Figure I - 22. Ainsi, si de l'eau liquide traverse une MPL avec des tailles de pores de l'ordre de $0.2 - 0.3 \mu\text{m}$, la pression capillaire est d'environ 4.8 bar. Cette pression particulièrement élevée permet de soulever la question suivante : sous quelle forme, liquide ou vapeur, l'eau traverse-t-elle la MPL ?

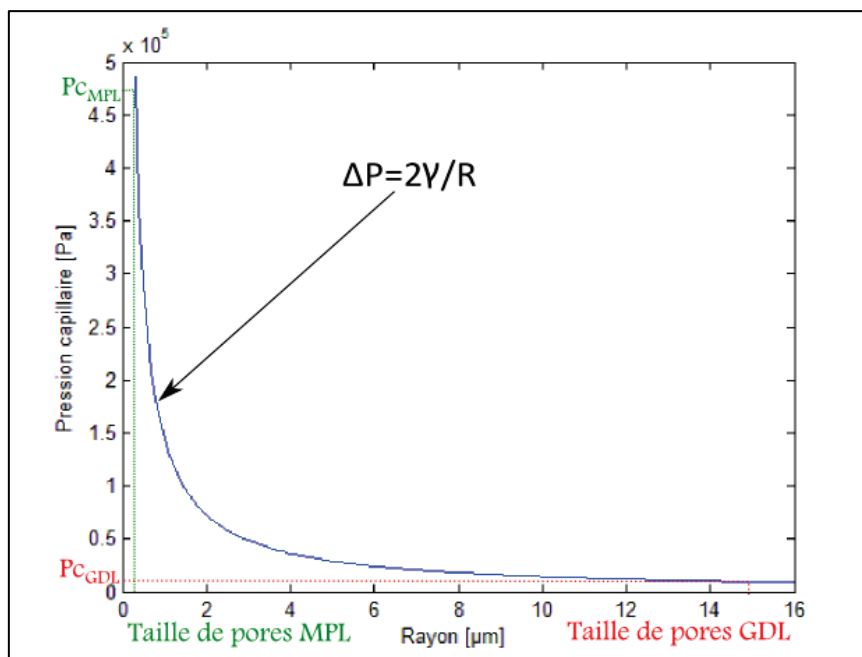


Figure I - 22 : Pression capillaire au sein d'une GDL et d'une MPL.

Plusieurs études mettant en évidence l'existence de chemins préférentiels reposent essentiellement sur des observations. Lu et al. [4] ont ajouté un capteur de pression dans la cavité d'eau afin d'avoir une évolution temporelle de la pression couplée à des images. Ainsi, sur la Figure I - 23, le signal de pression dans la cavité d'eau est tracé en fonction du temps. Chacun des pics de pression correspond à l'apparition d'eau à la surface de la GDL. Ce signal de pression permet donc d'obtenir des informations supplémentaires.

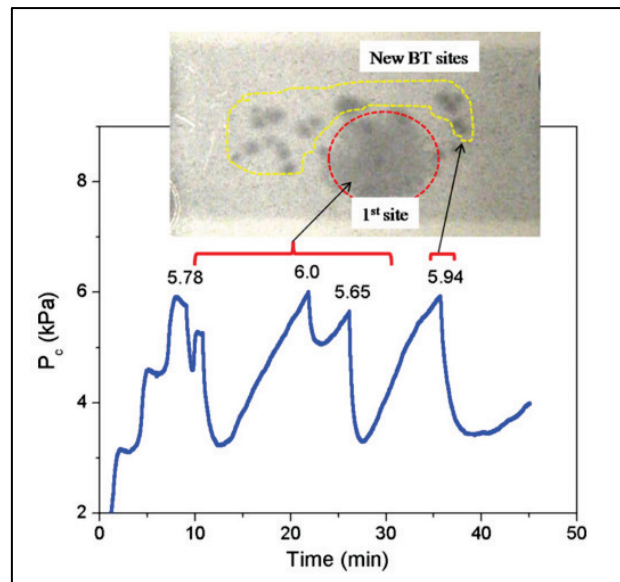


Figure I - 23 : Variation de la pression d'eau dans la GDL en fonction du temps [4].

Pour que l'eau produite au niveau des sites catalytiques se déplace dans la GDL hydrophobe, il est nécessaire d'appliquer une pression positive afin de forcer l'eau à pénétrer dans ce milieu poreux [44][58]. La pression minimum nécessaire à l'eau liquide pour traverser la GDL correspond à celle permettant à l'eau de traverser la plus petite ouverture du plus grand pore [46]. La Figure I - 24 présente le remplissage séquentiel de pores jusqu'à la percée liquide lorsque les pores ne sont pas interconnectés. La percée liquide a lieu lorsque la plus petite ouverture (n°5) du grand pore (Pore D) est franchie. C'est le diamètre du plus petit passage (n°5) du plus grand pore (pore D) qui dicte la pression minimale à atteindre avant la percée. L'évolution du signal de pression permettrait donc de suivre le remplissage d'une GDL.

Gostick et al. [32] [49] ont ainsi mis au point une méthode mesurant la pression capillaire entre l'eau liquide et l'air et ainsi déterminer la mouillabilité interne d'un milieu poreux [59][60]. Cette méthode, appelé Méthode de Porosimétrie Standard (MSP), est basée sur le principe d'équilibre capillaire.

Lorsque deux corps poreux partiellement saturés sont en contact, le système bouge vers un état d'équilibre où les pressions capillaires du liquide, dans les deux corps, sont égales. La méthode de Porosimétrie Standard exploite ce phénomène, en plaçant l'échantillon inconnu en contact capillaire avec un échantillon standard ayant une courbe "pression capillaire / saturation" connue. Lorsque le système est considéré à l'équilibre capillaire, la masse de chaque échantillon est déterminée. Connaître la masse permet de déterminer la saturation de la phase mouillante, définie comme le

ratio du volume de liquide dans l'échantillon sur le volume total de vide de l'échantillon. La pression capillaire dans l'échantillon standard correspondant à sa saturation peut être déterminée grâce à la courbe connue de saturation. A l'équilibre, la pression capillaire dans l'échantillon connu est aussi égale à la pression capillaire dans l'échantillon inconnu. La courbe de saturation ainsi obtenue correspond au drainage de la phase mouillante dans l'échantillon inconnu. Un inconvénient de MSP est son incapacité à mesurer les saturations résiduelles. Des gouttes résiduelles peuvent être déconnectées de l'écoulement principal. Il n'est pas possible de différencier la masse de liquide des gouttes résiduelles de la masse d'eau de l'écoulement principal puisque l'évaporation du fluide principal et des gouttes résiduelles survient simultanément pendant la phase de désaturation de l'expérience.

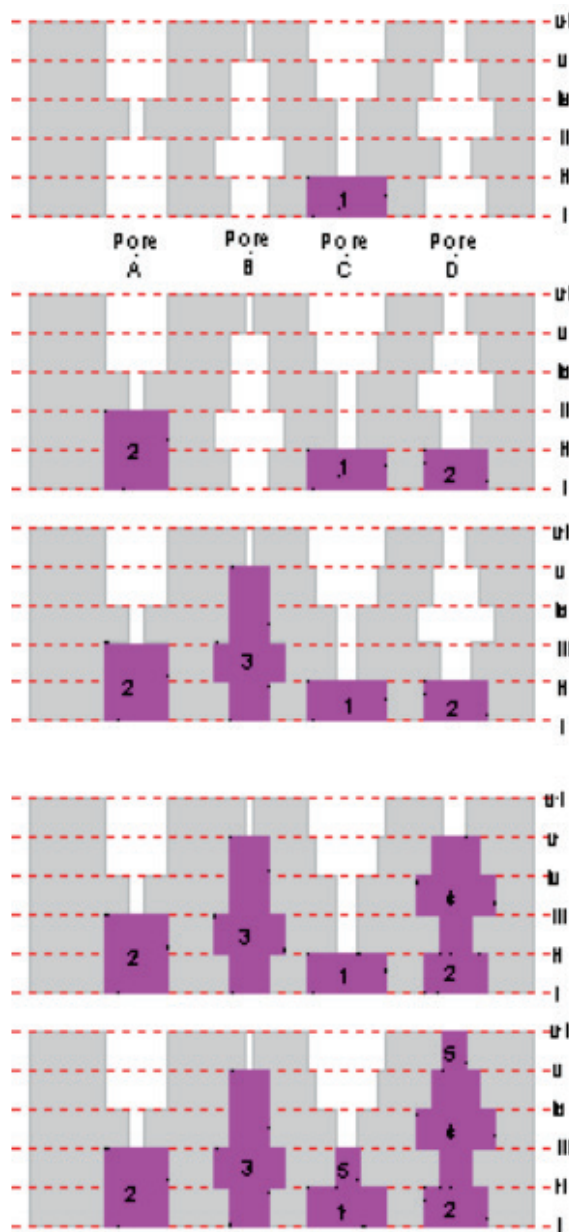


Figure I - 24 : Remplissage séquentiel des pores jusqu'à la percée liquide [46].

La Figure I - 25 présente les pressions capillaires à appliquer pour l'imbibition ou le drainage de l'eau liquide dans la GDL. La pression capillaire à appliquer lors du premier remplissage $\triangle 1$ et lors des suivants $\triangle 3$ n'est pas non plus la même. En effet, lors du premier drainage $\triangle 2$, des gouttelettes résiduelles pourraient rester à l'intérieur du milieu poreux et ainsi faciliter les remplissages suivants $\triangle 3$.

Le graphique représentant les courbes de la pression à appliquer pour remplir et vider la GDL (Figure I - 25) permet de déterminer les aires A_1 et A_2 puis de calculer l'indice de mouillabilité $I_{USBM} = \log(A_1/A_2)$. Cet indice est défini par le Bureau des Mines comme étant une mesure de la mouillabilité mixte. Lorsque I_{USBM} est négatif, le milieu étudié est plutôt hydrophobe et lorsque I_{USBM} est positif, le milieu est plutôt hydrophile. En effet, lorsque le milieu poreux est hydrophobe, la pression capillaire $|P_c|$ à appliquer pour que l'eau l'imbibe $\triangle 3$ est plus importante (en valeur absolue) que celle nécessaire au drainage $\triangle 2$. L'aire A_2 sera donc plus grande que l'aire A_1 et l'indice de mouillabilité I_{USBM} sera négatif.

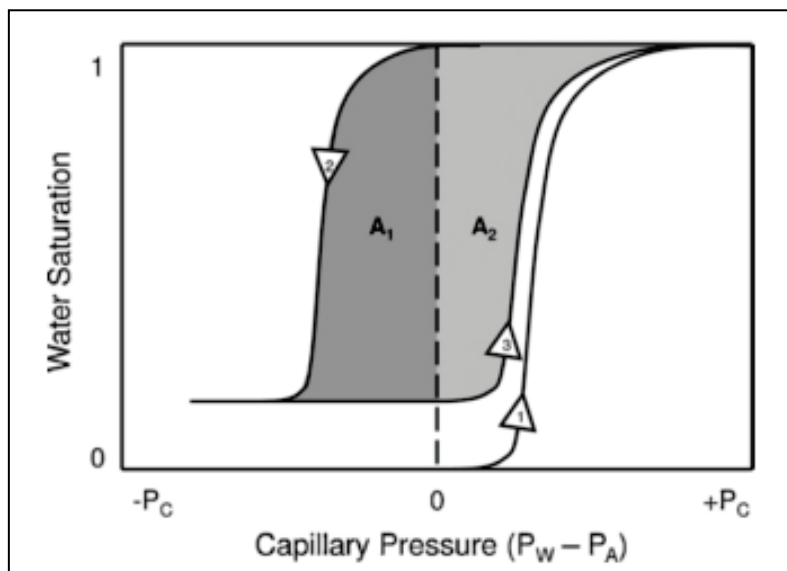


Figure I - 25 : Aires utilisées pour calculer l'indice de mouillabilité (US Bureau of Mines) [49].

Cette approche macroscopique proposée par Gostick et al. [49][32] et mesurant la pression capillaire dans l'ensemble du milieu poreux masque des informations sur le transport de l'eau au niveau du pore. En effet, la caractérisation des GDL est réalisée en écoulement stationnaire, à débit constant ou à pression constante. C'est pour cette raison que cette méthode n'est pas utilisée dans les travaux présentés dans cette thèse.

3.3. Transport éruptif

Ces évolutions de pressions évoquées dans le paragraphe précédent ont été analysées par Liu et al. [61]. Ils observent une augmentation de pression, reproduite Figure I - 26, associée à l'eau accumulée dans la GDL, jusqu'à une valeur maximale à partir de laquelle une goutte se forme à la surface de la GDL. La pression d'équilibre atteinte après une forte baisse de pression est liée à l'eau contenue constamment dans le milieu poreux. Cette accumulation de pression avant la formation d'une goutte

conduit à un transport éruptif de l'eau. Il a été mis en évidence dans la pile à combustible par Manke et al. [16] à l'aide de mesures réalisées à l'aide d'un synchrotron à rayons X. Ils montrent ainsi, Figure I - 27, que malgré une densité de courant constante, et donc une production d'eau constante par réaction électrochimique, le volume d'eau arrivant dans les canaux de distribution des gaz n'est pas constant (courbe bleue en haut Figure I - 27). La quantité d'eau à deux autres endroits de la GDL n'est pas non plus constante (courbes rouge et verte en bas Figure I - 27). Le transport éruptif a lieu aussi bien dans le milieu poreux qu'à la sortie de celui-ci.

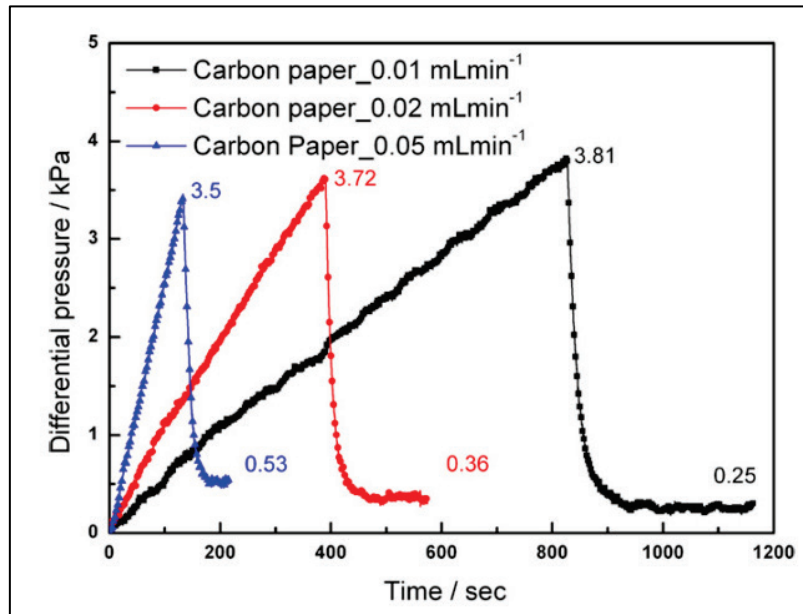


Figure I - 26 : Signaux de pression dans une GDL pour différents débits d'eau [61].

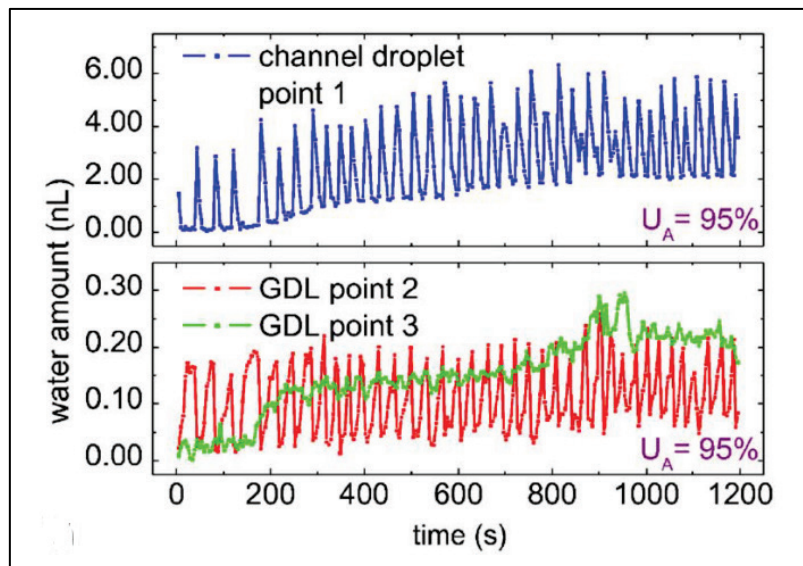


Figure I - 27 : Quantité d'eau présente à trois endroits différents de la GDL en fonction du temps [16].

Cet écoulement instationnaire est également appelé « Haines Jump ». En effet, ce saut de l'interface eau/air à l'échelle d'un pore, associé à une variation de pression, a été mis en évidence dans les sols par Haines en 1930 [62].

Ces événements d'invasion sont donc marqués par des sauts rapides de pression capillaire. Ces sauts rapides de pression reflètent une détente de l'interface eau/air due aux effets capillaires, visqueux, à la gravité ou aux forces d'inertie. Ces effets peuvent aussi impliquer une redistribution d'un volume liquide aux ménisques voisins [63]. Moebius et al. [63] ont montré que les amplitudes de variation de pression capillaire sont liées aux dimensions des pores envahis et des gorges des pores voisins. Ce sont ces dimensions qui définissent les nouvelles positions d'équilibre des ménisques. Ces déplacements d'eau et ces variations de pression ont été montrés expérimentalement dans des capillaires sinusoïdaux hydrauliquement couplés [64]. La Figure I - 28 présente le milieu poreux composé de capillaires sinusoïdaux étudiés par Moebius et al. [64] accompagné des variations de pressions dues aux déplacements des interfaces eau/air. Le débit imposé est constant, la pression est donc contrôlée par le diamètre de la gorge la plus grande. Ainsi, entre t_1 et t_2 , une augmentation brutale de la pression a lieu lorsque l'interface air/eau, représentée par la courbe rouge, passe au travers de la gorge. Les vitesses locales des interfaces eau/air sont représentées Figure I - 29 pour plusieurs vitesses de front. Certaines vitesses sont 50 fois plus importantes que la vitesse de front. Le nombre de Reynolds local peut atteindre 1000 pour une grande vitesse de front, ce qui est proche d'un régime turbulent. Dans cette même étude, la dynamique d'interface et l'échange de masse entre pores voisins ont également été mis en équation. Cependant, de nombreuses simplifications ne permettent pas de reproduire numériquement la dynamique entre deux capillaires couplés.

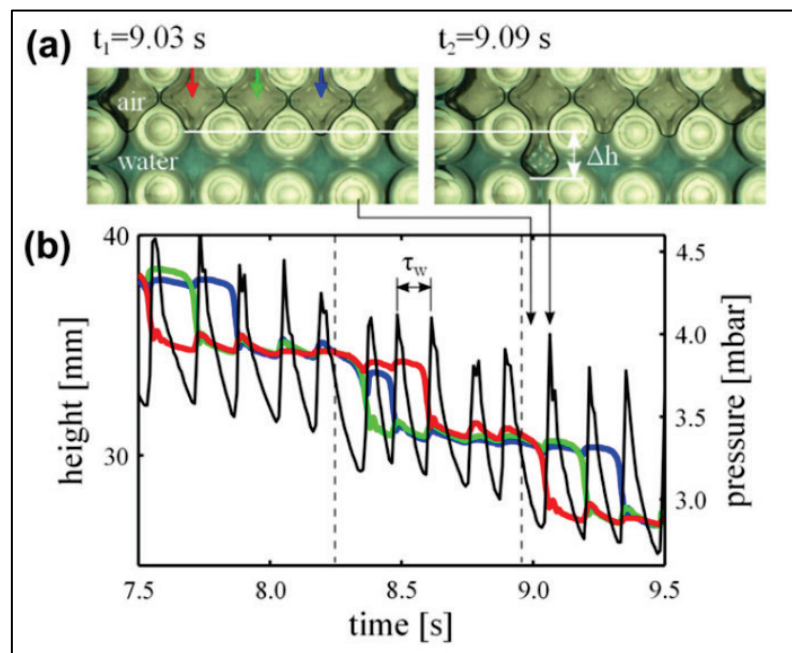


Figure I - 28 : Capillaires sinusoïdaux étudiés par Moebius et al. [64].

Gurau et al. [65] ont, quant à eux, proposé un modèle physique complet et résolu avec une méthode de volumes finis. Cette approche numérique est utilisée pour capturer les phénomènes multiphasiques à l'interface GDL/canal du côté cathodique de la pile. Cependant, elle ne permet pas d'expliquer de façon simple les mécanismes qui déclenchent l'éjection de l'eau de façon éruptive.

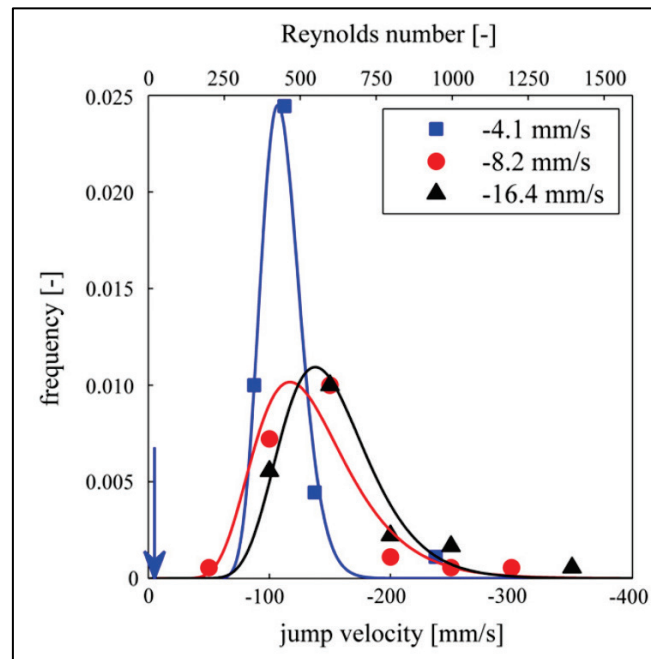


Figure I - 29 : Vitesses locales des interfaces eau/air pour trois vitesses de front différentes [64].

3.4. Gradient de température / Transport d'eau liquide ou vapeur

Les nombreuses études ex situ décrites dans les paragraphes précédents sont des études isothermes s'intéressant au transport de la phase liquide au sein d'un milieu poreux. Ce choix permet de maîtriser parfaitement les conditions thermiques des expériences. Ces différentes études isothermes ne prennent donc pas en compte l'évaporation ou la condensation de la phase liquide qui semble avoir lieu dans une pile à combustible en fonctionnement.

En effet, Nam et Kaviani [38] ont observé que dans une pile en fonctionnement, il existe un gradient de température dans la GDL. La partie chaude se trouve vers la couche catalytique et la partie froide vers le canal d'air. L'eau sous forme vapeur, essentiellement présente dans la partie de la GDL proche des sites catalytiques, se condense en microgouttelettes à de nombreux endroits dans l'épaisseur de la GDL, comme schématisé Figure I - 30. La distribution de l'eau dans la GDL est contrôlée par la condensation et par la pression capillaire de la phase liquide. Les écoulements d'eau entre la cathode et l'anode sont donc très dépendants du profil de température dirigé de façon perpendiculaire aux électrodes [66]. D'autres études expérimentales [22][23][24][25][55] ont également montré que de l'eau sous forme liquide est présente dans la GDL et dans les canaux de distribution des gaz. Un modèle de réseau de pores a été utilisé afin de mettre en évidence les zones où la GDL est sèche, celles d'invasion partielle et d'évaporation et des zones près de la sortie où l'eau est sous forme liquide et peut percer dans les canaux [67].

La quantité d'eau liquide présente dans la GDL et dans les canaux dépend donc de la température [67]. Owejan et al. [68] ont remarqué que l'eau est plus facile à évacuer en phase vapeur à 75°C qu'à 30°C. A une température élevée, l'agitation thermique des molécules sera plus importante. La tension de surface des gouttes, qui est une force de cohésion, sera plus faible [69]. Les gouttes pourront ainsi se déformer plus facilement et être évacuées plus rapidement [70]. De plus, pour des

faibles températures de fonctionnement, l'eau liquide sera présente en plus grande quantité, et plus encore lors de faible densité de courant car les débits d'air ou d'hydrogène seront insuffisants pour évacuer l'eau.

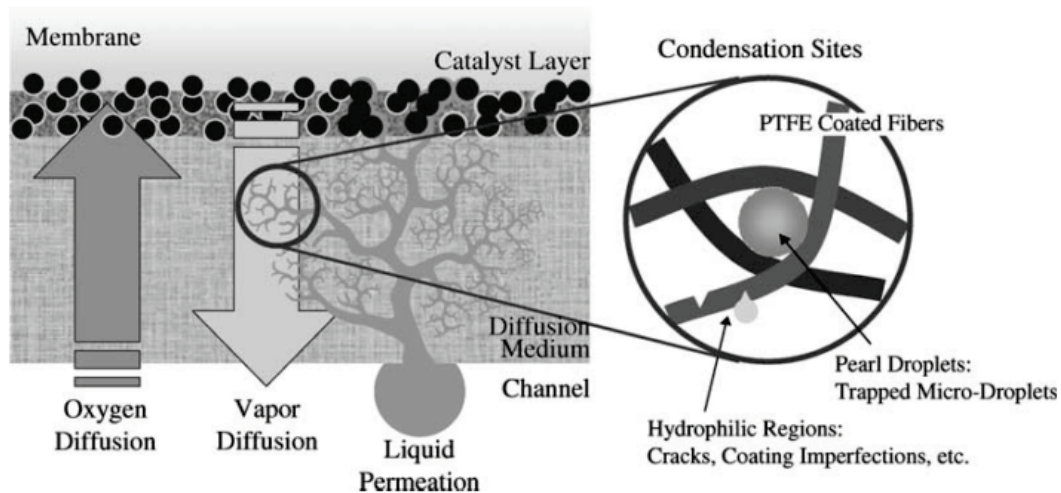


Figure I - 30 : Représentation du transport de l'eau au sein de la GDL à l'échelle macroscopique et microscopique [38].

3.5. Effet de la compression de la GDL

Lors du fonctionnement d'une pile, l'ensemble des cellules composant le stack est comprimé afin d'accroître les performances de celle-ci [71]. En effet, les performances d'une cellule sont meilleures lorsque le couple de serrage est le plus grand possible sans endommager les composants [71]. Cette compression peut réduire la taille des pores à la surface de la GDL en compactant plus finement les fibres. La compression de la GDL accroît la pression capillaire permettant l'injection d'eau et décroît celle permettant son évacuation [49]. La compression peut également "adoucir" les ondulations et les rugosités macroscopiques de surface en obstruant certains orifices d'entrée ou de sortie [49].

4. Transport de l'eau dans les canaux de distribution des gaz

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au transport de l'eau liquide, de sa sortie de la GDL à son interaction avec le canal de distribution. Il sera ainsi question de la manière dont l'eau produite au niveau des sites catalytiques lors de la réaction électrochimique arrive dans les canaux de distribution des gaz après avoir traversé la GDL. Cette section présentera les différents régimes d'écoulements observés dans la littérature ainsi que l'influence de plusieurs paramètres, comme la mouillabilité des parois, la géométrie ou la gravité, sur ces régimes d'écoulements. Les différentes études présentes dans la littérature peuvent avoir été menées de façon in situ ou de façon ex situ, avec un écoulement d'air dans le canal ou non, avec un capillaire ou avec un milieu poreux complet. L'objectif étant toujours, quel que soit le type d'écoulement, l'optimisation des performances de la pile.

4.1. Régimes d'écoulements dans les canaux de distribution des gaz

Une étude *ex situ* dont le dispositif expérimental est schématisé Figure I - 31, permet l'étude de l'évacuation des gouttes formées dans un canal. De l'eau est injectée dans le micro canal (en jaune sur le schéma) et des gouttes se forment puis sont évacuées dans un milli canal en PDMS (en pointillés sur le schéma). Ainsi, dans un canal de distribution d'air initialement sec, une forte augmentation de pression dans le circuit d'eau est observée avant l'apparition de la première goutte ayant traversé la GDL (Figure I - 32). Comme dans les travaux de Liu et al. [61] évoqués précédemment, cette augmentation de pression correspond à une accumulation d'eau dans la GDL. Cette accumulation d'eau est appelée "system expansion" par Bazylak et al. [7]. Elle est suivie d'une brusque diminution de cette pression et d'une fréquence rapide d'apparition de gouttes (Figure I - 32)[7][61].

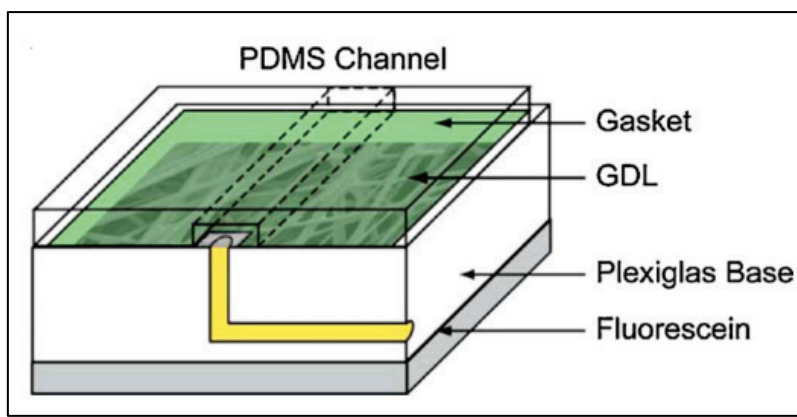


Figure I - 31 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Bazylak et al. [7].

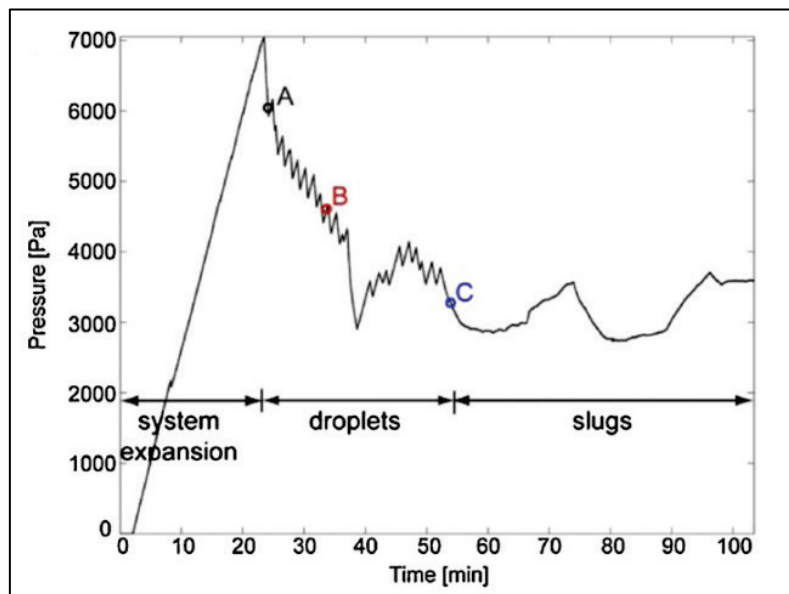


Figure I - 32 : Signal de pression dans la cavité d'eau montrant différentes périodes : émergence et détachement des gouttes de la surface de la GDL, formation de bouchon et encombrement du canal [7].

Lorsque le régime devient permanent, plusieurs régimes d'écoulement sont possibles (Figure I - 33) :

- l'écoulement en bouchons ou slug lorsque les gouttes envahissent entièrement le canal.
- l'écoulement en gouttelettes ou droplet lorsque les gouttes se décrochent de leur site avant de bloquer le canal d'air.
- l'écoulement en film lorsqu'un film continu avec de petites vaguelettes se forme sur un côté ou dans un coin du canal.

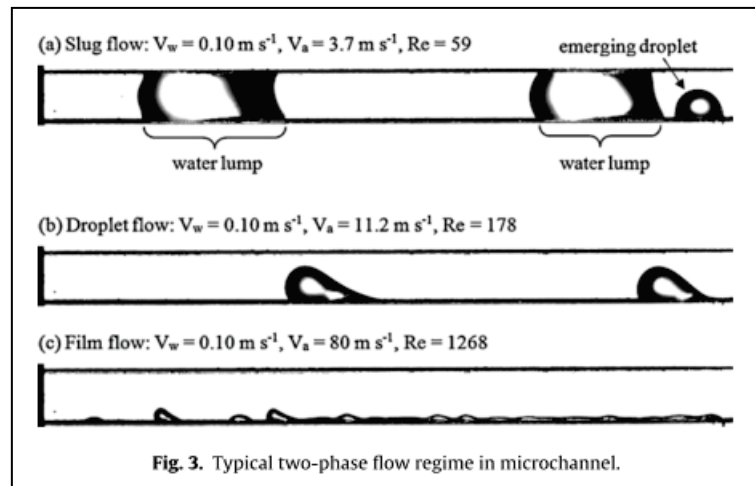


Figure I - 33 : Régimes d'écoulements dans un canal [8].

Ces différents régimes ont été observés lors d'une étude ex situ, l'eau sortant d'un trou perpendiculaire au canal. Un écoulement en bouchons ou en gouttelettes bouchera entièrement ou partiellement le canal et entrainera une augmentation de la pression dans le canal bouché. En effet, pour passer, l'air est contraint de contourner la goutte en traversant la GDL ce qui induira de fortes pertes de charges (Figure I - 34). Le gaz est alors distribué de façon non homogène dans les canaux. En effet, en amont de la goutte, du gaz est présent et peut atteindre les sites catalytiques afin de réagir lors de la réaction électrochimique. En aval de la goutte, peu de gaz est présent car celui-ci doit contourner la goutte. Les sites catalytiques sont donc peu approvisionnés en gaz et la réaction électrochimique n'est pas optimale.

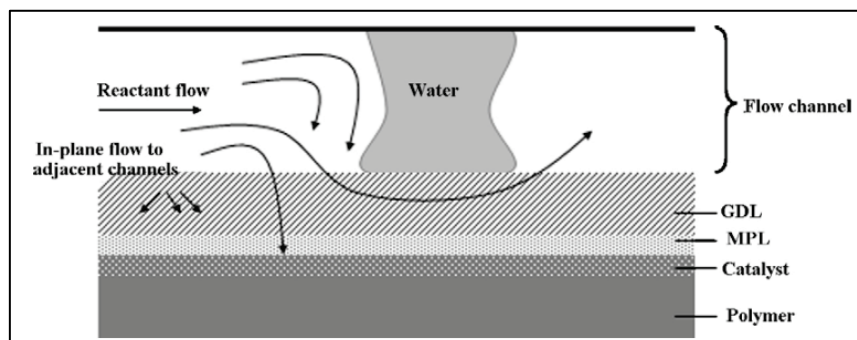


Figure I - 34 : Passage emprunté par les réactants lorsque le canal est bouché par une goutte [9].

Suite à ces observations, des cartographies d'écoulement ont été construites [4][8][10][11], comme Figure I - 35, pour différents débits d'eau et d'air. Cependant aucune étude diphasique ne propose la

même cartographie. Lu et al. [10] montrent que pour une vitesse d'air inférieure à 3 m/s et une vitesse d'eau comprise entre 0 et 16 m/s, le régime d'écoulement dominant est un régime de bouchon et demi bouchon. Puis lorsque le débit d'air augmente, le régime d'écoulement devient un film. Aucun régime de gouttelettes n'est observé. Quant à Wu et Djilali [8], ils observent un régime de gouttelettes entre le régime en bouchon et celui en film. Sur ces cartographies, représentées Figure I - 35, chaque régime d'écoulement est clairement séparé des autres. Cependant, d'autres études montrent que des régimes d'écoulements coexistent [72]. Pour de faibles débits, Hussaini et al. [73] ne cartographient que les régimes d'écoulement dominants. Cheah et al. [74][75] ont observé, également pour des faibles débits d'eau et d'air, que d'un jour sur l'autre les formes des gouttelettes varient. Plusieurs régimes d'écoulements peuvent se produire pour un même débit d'air. La littérature ne semble donc pas unanime sur ces questions de régimes d'écoulements. D'autre part, les forces de cisaillement de l'écoulement de gaz semblent jouer un rôle mineur dans la croissance d'une goutte dans un canal [76]. Cependant, ce fait n'est pas non plus unanimement partagé [8].

Les vitesses explorées ex situ par Wu et Djilali allant jusqu'à 100 m/s, reportées Figure I - 35, semblent bien loin de la réalité des applications en pile. En effet, pour leur étude in situ, Ous et Arcoumanis [9] ont imposé une densité de courant de 200 mA/cm² avec des stœchiométries inférieures à 40. Les vitesses d'air et d'eau associées sont donc de l'ordre de $v_{\text{air}} \approx 0.6$ m/s et $v_{\text{eau}} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ m/s. De même, dans leur application in situ Theodorakakos et al. [70] imposent des vitesses d'air entre 5 et 15 m/s.

Wu et Djilali ont également déterminé les fréquences d'apparition des gouttes dans le canal d'air en fonction de ces débits (Figure I - 36). Quel que soit le débit d'eau imposé, la fréquence d'apparition des gouttes augmente linéairement en fonction du débit d'air. Certains de nos résultats seront comparés à ceux tracés Figure I - 36.

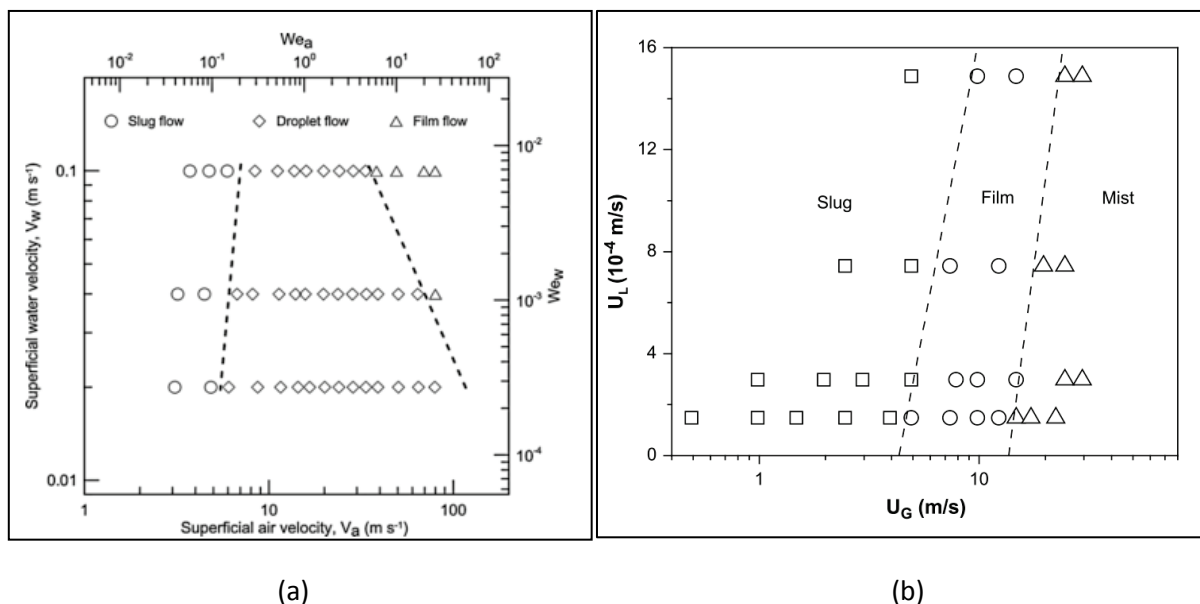


Figure I - 35 : Régimes d'écoulements en fonction des vitesses d'eau et d'air (a) [8] (b) [10].

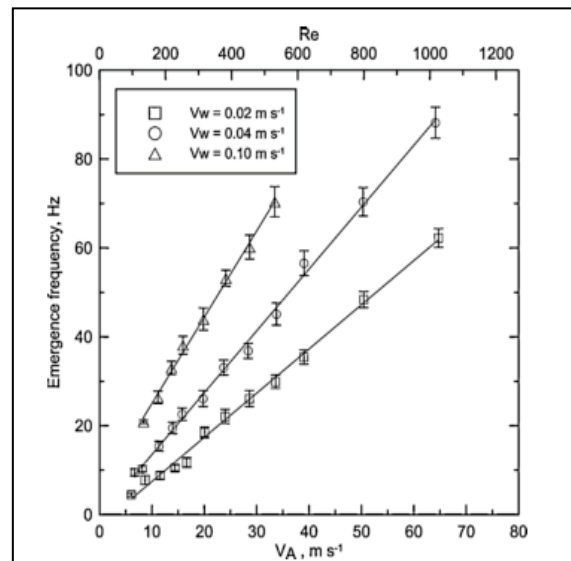


Figure I - 36 : Fréquence d'apparition des gouttes en fonction des débits d'eau et d'air, étude réalisée par Wu et Djilali [8].

Les régimes d'écoulements peuvent être affectés par la rugosité du canal. En effet, Chen et al. [77], ont montré que des microstructures présentes dans le canal affectent la formation des gouttes et les mouvements dans le canal. Une rugosité parallèle à la direction du flux d'air permet aux gouttes de se détacher facilement et réduit l'encombrement du canal. De plus, comme il a été expliqué précédemment, section 2, les rugosités d'une surface peuvent en modifier la mouillabilité. Ainsi, une surface hydrophobe deviendra plus hydrophobe encore, une fois "rayée", ou une surface hydrophile deviendra plus hydrophile encore.

4.2. Mouillabilité des côtés du canal de distribution des gaz et mouillabilité de la GDL

L'influence de la mouillabilité du canal sur l'évacuation de l'eau est encore débattue dans la littérature. Owejan et al. [78] ont remarqué que de grandes gouttes ou des bouchons se forment dans un canal hydrophobe. Tandis que, dans un canal hydrophile de grands bouchons seront accompagnés d'un film. Cependant, Colosqui et al. [76] ont montré que dans un canal hydrophobe les bouchons formés sont plus petits. Pour un volume de goutte identique, le diamètre de détachement des gouttes est atteint plus rapidement dans des conditions hydrophobes, car les forces de tension superficielle Solide/Liquide sont plus faibles [10]. De plus, Kumbur et al. [19] ont montré que plus l'angle de contact est grand c'est-à-dire plus la paroi est hydrophobe, plus la goutte est instable et facile à évacuer. C'est pourquoi, l'évacuation de l'eau est meilleure. Cependant, les gouttes formées sur une surface hydrophobe sont nombreuses et plus petites [76]. Une quantité plus importante d'énergie est donc nécessaire pour évacuer le même volume d'eau lorsque les parois sont hydrophobes.

Lu et al. [11] expliquent que des parois hydrophiles retiennent légèrement plus d'eau sous forme de film. Ceci est cohérent avec le travail d'Owejan et al. [78] dans lequel ils observent qu'un traitement au PTFE, rendant le matériau hydrophobe, réduit l'accumulation d'eau dans le canal. Les travaux de

Turhan et al. [23] montrent, au contraire, qu'un traitement au PTFE semble retenir plus l'eau dans le canal. L'accumulation d'eau liquide sur les parois du canal a un fort impact sur la pression des gaz.

Selon le débit d'eau, la perte de charge devrait être plus grande ou plus faible suivant la configuration hydrophobe ou hydrophile [11]. Pour un faible débit d'eau, la différence de pression est plus grande lorsque la surface est hydrophobe. Pour un grand débit d'eau, cette différence de pression est plus faible lorsque la surface est hydrophile. Un canal hydrophile couplé à un écoulement en film entraîne de faibles variations de pression [11]. Ce qui est cohérent avec les observations de Turhan et al. [23] montrant que des purges sont plus fréquemment nécessaires lorsque les parois sont hydrophobes. Grimm et al. [79] ont, quant à eux, montré que le traitement des parois du canal n'induit aucun effet notable.

Dans la pile à combustible, un côté du canal est composé de la GDL qui est un milieu poreux, les trois autres côtés sont des parois solides. Un traitement hydrophile sur les parois du canal entraîne une succion capillaire de la GDL et un stockage moins important dans ce milieu poreux [23]. Cette étude expérimentale est cohérente avec les travaux numériques de Cai et al. [80] dans lesquels ils montrent que le meilleur traitement de surface est : une GDL hydrophobe et des parois hydrophiles (configuration (c), Figure I - 37). Cette configuration permet d'éviter l'accumulation d'eau sur la GDL et permet au gaz d'accéder aux sites catalytiques. Car même si l'eau s'écoule plus rapidement sur une surface hydrophobe, un canal hydrophobe entraîne une mauvaise diffusion des gaz dans la GDL surtout si la GDL est une surface hydrophile (configuration (b), Figure I - 37). En effet, dans cette configuration, l'eau formera un film à la surface de la GDL hydrophile, ce qui empêchera l'air d'accéder aux sites catalytiques.

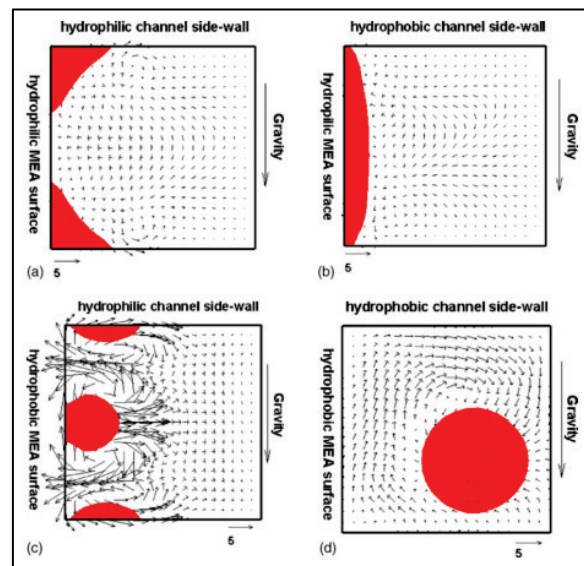


Figure I - 37 : Eau dans un canal pour différentes mouillabilité des parois et de la GDL [80].

Cependant, plusieurs études expérimentales [74][75][76] ont montré que les propriétés mouillantes des parois du canal sont altérées par des gouttes résiduelles qui s'accumulent particulièrement bien dans les coins du canal. Une goutte laisse dans son sillage des gouttelettes résiduelles qui agissent comme des sites préférentiels de nucléations pour les gouttes suivantes. Ces gouttelettes résiduelles

réduisent fortement le volume des gouttes générées après la toute première goutte qui apparaît dans un canal sec.

4.3. Géométrie des canaux

La géométrie des canaux de distribution des gaz peuvent favoriser certains régimes d'écoulements et ont une forte influence sur le volume des gouttes ou des bouchons qui s'y forment [76]. Ainsi, des canaux sinusoïdaux (voir Figure I - 38) favoriseront un écoulement en film ce qui entraîne de faibles variations de pression [11]. De nombreuses géométries de canaux ont été étudiées par Zhu et al. [81] comme par exemple des rectangles de hauteurs différentes, des trapèzes à l'endroit ou à l'envers, un triangle ou encore un rectangle avec une paroi incurvée (voir Figure I - 38). Cette dernière géométrie a été proposée car, comme il a été expliqué précédemment, la GDL peut être compressée par les dents de la plaque bipolaire. La GDL se trouvant dans le canal se trouve alors incurvée. Cette étude a montré que le temps de détachement et de l'évacuation des gouttes dans des micro-canaux triangulaires était le plus faible. Le diamètre des gouttes, à partir duquel elles se détachent, est également le plus faible pour cette géométrie. Golapan et al. [82] ont également montré que l'angle du canal joue un rôle important dans le transport des gouttes. Il conditionne notamment le remplissage ou non des coins du canal. Ainsi, lorsque les parois sont hydrophobes et l'angle du canal est de 45° les gouttes formées ne remplissent pas les coins (Figure I - 39). Cela montre bien que le comportement capillaire est contrôlé par la structure autant que par la mouillabilité des parois. La Figure I - 39 montre également que les gouttes interagissent différemment avec les parois du canal en fonction du débit d'air. Ainsi à faible débit d'air, une goutte envahira le coin du canal d'angle 50° alors qu'elle ne le remplira pas à fort débit.

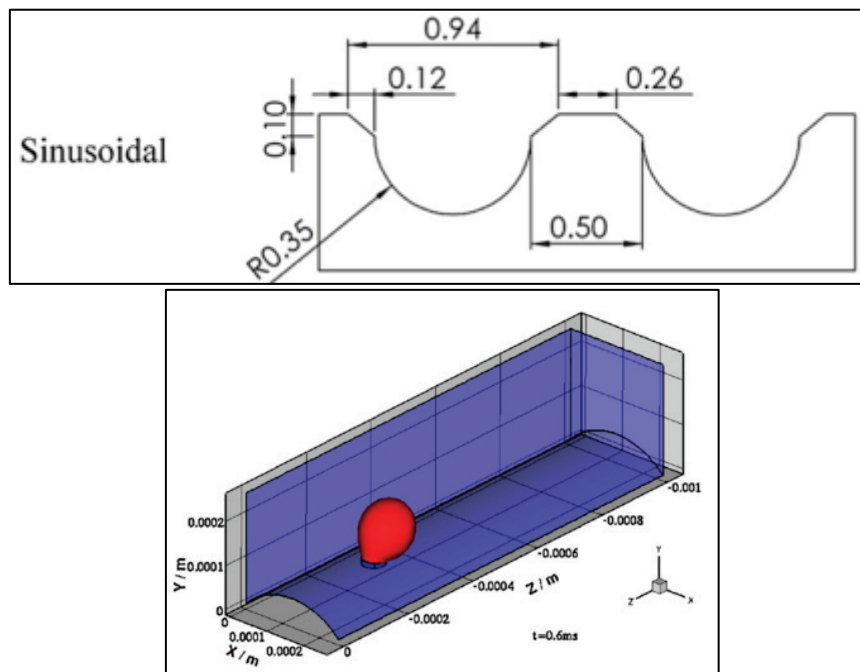


Figure I - 38 : Au dessus, canaux sinusoïdaux [11].

Au dessous, canal à section rectangulaire avec une paroi incurvée [81].

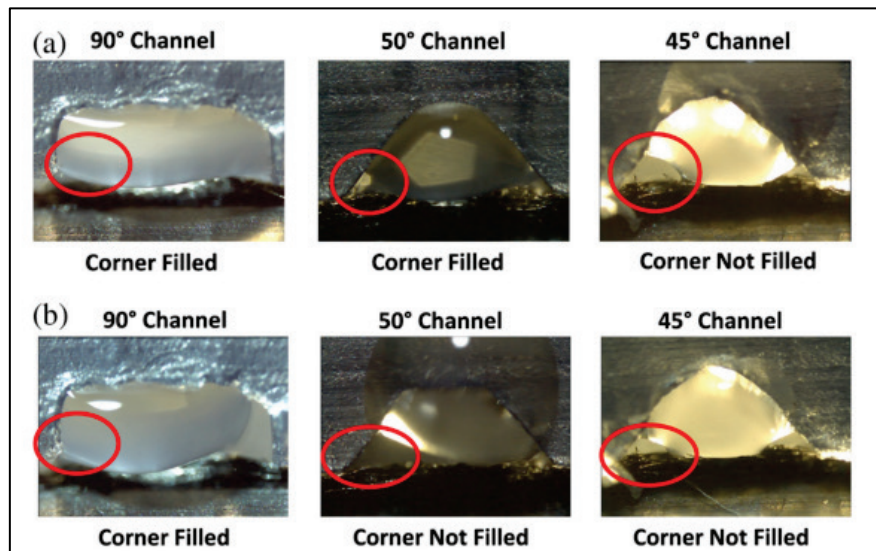


Figure I - 39 : Remplissage ou non des coins du canal en fonction de la géométrie du canal et de la vitesse d'air (a) 0.72 m/s (b) 3.83 m/s [83].

Afin de prédire le remplissage ou non des coins d'une conduite, Concus et Finn [84] ont utilisé les angles statiques de contact et ont décrit l'énergie capillaire dans les coins d'une conduite. Leur travaux théoriques initiaux [85] sont utilisés avec de nouvelles conditions aux limites prenant en compte la différence d'angle de contact entre deux surfaces. Le problème physique a été mis en équation et est résolu de façon mathématique. L'existence ou non d'une solution à ce problème est appelé "condition de Concus et Finn". Cette condition de Concus et Finn est reproduite Figure I - 40. Les valeurs d'angles de contact sont représentées sur les axes x et y et la géométrie du coin étudié est prise en compte grâce au paramètre α . Pour les points se trouvant dans le rectangle R , une solution de l'équation existe [84] et l'eau remplira le coin du canal. Pour les points se trouvant dans la région D_1^- et D_1^+ , aucune solution de l'équation mathématique n'existe et l'eau ne remplira pas le coin du canal. Pour les points se trouvant dans la région D_2^- et D_2^+ , une solution peut exister, mais il n'est pas possible de prédire si l'eau remplira ou non le coin du canal. La condition de Concus et Finn sera utilisée dans nos conditions de géométrie et de mouillabilité afin de pouvoir prévoir si les coins des canaux seront remplis ou non d'eau. Cependant, cette méthode est une approche statique du phénomène. Les gouttes sont déposées dans un coin sans alimentation en eau ni déplacement d'air. De plus, certains évoquent qu'un film peut être présent dans un coin d'angle 90° si l'angle statique de contact du matériau est inférieur à 45° [86]

Afin de stabiliser les performances de la pile, les écoulements de gaz doivent être les plus homogènes possibles dans les canaux. La longueur de ceux ci doit être minimisée afin de réduire la différence de pression des gaz le long du canal. De plus, leur nombre doit être minimisé afin de maintenir un débit volumique suffisant dans chaque canal. Cette configuration permettra l'élimination de l'eau liquide et évitera une mauvaise répartition des gaz [68]. La géométrie en serpentin offre un nombre très restreint de canaux mais ceux ci sont plus longs que les canaux en parallèle (voir Figure I - 41). Les canaux en serpentin sont utilisés dans peu d'études [9][76][57]. Les canaux en parallèle sont plus largement utilisés [22][24][4][55][68][10][11][73][88], ils sont plus nombreux mais moins long que les canaux en serpentin. Une étude propose d'interconnecter deux

canaux en parallèle. Cette communication entre deux canaux permet à l'air de "court-circuiter" une goutte d'eau présente dans l'un des deux canaux et évite une mauvaise répartition des gaz. Cependant, avec ce système, l'évacuation des gouttes est difficile [88].

Les cellules des piles à combustibles étudiées au laboratoire et utilisées dans les voitures de l'association Polyjoule sont composées de canaux en parallèle. Les canaux de distribution des gaz étudiés dans cette thèse seront donc rectilignes.

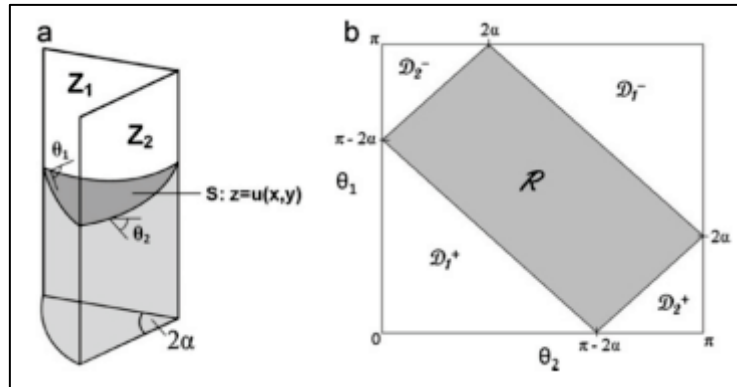


Figure I - 40 : a. Image du coin modélisé par Concus et Finn
b. Graphique reproduisant la condition de Concus et Finn dans un coin [87].

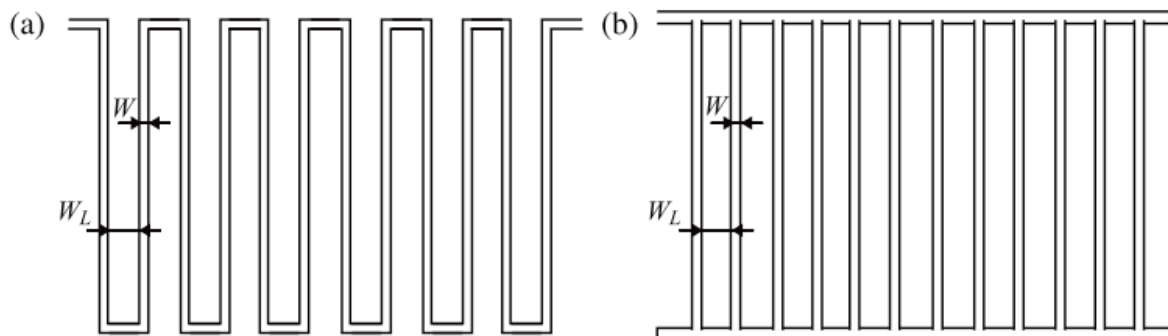


Figure I - 41 : Géométrie de canaux de distribution des gaz (a) en serpentin et (b) en parallèle [76].

4.4. Gravité

Comme il a déjà été signalé section 2.4, la forme des gouttes est influencée par la gravité lorsque leur diamètre dépasse la longueur capillaire. Ainsi, les gouttes se formant dans le sens de la gravité seront plus petites que celle se formant contre la gravité [76]. En effet, la goutte touchera les parois du canal plus rapidement, formant ainsi un bouchon rapidement évacué. Dans les piles à combustible, on pourrait s'attendre à ce que la gravité ait un très faible effet [70] car les tailles des canaux de distribution sont inférieures à la longueur capillaire. Cependant, il a été montré qu'elle ne pouvait pas être ignorée [11][89]. En effet, les sections des canaux de distribution des gaz sont du même ordre de grandeur que la longueur capillaire de l'eau. Kimball et al. [90] ont étudié in situ plusieurs orientations de la pile afin de déterminer l'influence de la gravité et le noyage le pile.

- Configuration horizontale, cathode vers le bas : Les gouttes grossissent contre la GDL puis lorsque le diamètre d'une goutte devient supérieur à la longueur capillaire, celle-ci "tombe" dans le canal de distribution d'air. L'eau s'accumule alors à la sortie du canal.
- Configuration horizontale, cathode vers le haut : Les gouttes grossissent, coalescent et bouchent le canal d'arrivée d'air.
- Configuration verticale: Lorsque le débit d'air à la cathode est dans la direction de la gravité, le drainage de l'eau est aidé. Dans le cas contraire, les gaz sont bloqués dès l'entrée.

Lorsque la gravité aide à évacuer l'eau de la surface de la GDL, le noyage est évité. Ce qui prouve qu'il n'est pas dû à la condensation dans la GDL mais au blocage des molécules d'oxygène par l'eau dans les canaux de distribution [90].

5. Positionnement de ces travaux de thèse

L'état de l'art présenté dans ce chapitre permet de mettre en évidence que la gestion de l'eau en cœur de pile à combustible PEM est un mécanisme complexe. En effet, la littérature ne s'accorde pas sur l'influence de la mouillabilité des parois des canaux de distribution des gaz sur l'évacuation de l'eau. De plus, les travaux menés jusqu'à présent portent sur l'étude du transport de l'eau, soit dans la GDL, soit dans les canaux de distribution des gaz. A notre connaissance, peu d'études d'intéressent aux deux aspects de façon couplée. Or l'apparition des gouttes dans les canaux est conditionnée par les écoulements dans la GDL. Bien que le transport de l'eau ait été étudié par de nombreux auteurs, ces travaux n'apportent pas de réponse satisfaisante car les résultats diffèrent d'une étude à l'autre. D'autre part, à des débits représentatifs d'une application pile à combustible, le transport de l'eau se fait de façon éruptive à la fois dans la GDL et à la sortie de celle ci.

Plusieurs réponses à ces constats sont proposées dans ce travail de thèse. Un dispositif expérimental est développé afin d'acquérir de façon synchronisée des signaux de pression et des images. Ce banc permet l'observation des différents écoulements dans les canaux de distribution des gaz ainsi que de la formation éruptive de gouttes à la sortie d'un capillaire. Ces images couplées à des signaux de pression dans la cavité d'eau et dans le circuit d'air permettent la mise en évidence de nombreux phénomènes physiques.

Dans un premier temps, le transport d'eau liquide au sein de la GDL ainsi que dans les canaux est étudié. Le dispositif expérimental ex situ permet à l'eau de traverser la GDL puis d'être évacuée par l'air lorsqu'elle arrive dans les canaux de distribution des gaz. Cette étude souligne la nécessité de mieux décrire les interactions au sein du milieu poreux lorsqu'une goutte apparaît à sa surface, ainsi que l'évacuation des gouttes une fois arrivées dans le canal de distribution des gaz.

Pour ce faire, une étude ex situ sur l'évacuation de l'eau pour deux mouillabilités de paroi est menée. Les débits d'eau et d'air appliqués dans tous les tests seront représentatifs d'une application pile à combustible. Cette étude permet de connaître les différents types d'écoulements observés dans chaque situation.

Puis, un modèle numérique décrivant la physique qui gouverne le transport éruptif est présenté. Ce modèle est composé de quatre équations : la loi de Laplace, une loi de compressibilité, des pertes de charges et une fonction géométrique. Ce modèle permet de reproduire la dynamique éruptive

d'éjection des gouttes. Il permet également de mettre en évidence les volumes stockés ou échangés entre deux capillaires couplés. L'étude expérimentale permet de valider les résultats numériques du modèle.

Chapitre II

Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

Sommaire

1.	Dispositif expérimental	42
1.1.	Appareils de mesure et synchronisation	42
1.2.	Géométrie du dispositif	44
1.3.	Caractéristiques de la GDL utilisée	45
1.4.	Moulage du PDMS et assemblage	46
1.5.	Protocole expérimental	48
2.	Choix des débits d'eau et d'air utilisés	48
3.	Résultats expérimentaux	50
3.1.	Ejection de l'eau liquide	50
3.2.	Chemins préférentiels et interactions	53
3.3.	Influence du canal d'air sur l'écoulement	56
4.	Conclusion	58

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence, au laboratoire, des phénomènes reportés dans la littérature, comme l'éruptivité ou l'existence de chemins préférentiels, mais pouvant être sujets à débat. En effet, les cartographies des écoulements gaz/liquide présentées dans le chapitre bibliographique diffèrent d'un auteur à l'autre [8][10][70] et peuvent être loin de la réalité des piles à combustible [8].

Dans ce chapitre, un dispositif expérimental a donc été mis en place afin d'étudier le transport de l'eau au travers de la GDL (Gas Diffusion Layer) ainsi que dans le canal de distribution des gaz. L'eau, poussée dans une cavité, traverse la GDL puis est évacuée dans un canal de distribution par l'air. Pour ce faire, un banc d'essais expérimentaux ETHIOPIC (Etude Thermo Hydraulique des Piles à Combustible) a été développé au laboratoire. Il permet de contrôler les débits d'eau et d'air et d'obtenir simultanément des signaux de pressions et des visualisations de l'écoulement gaz/liquide.

Une technique de réalisation de milli/micro-canaux en PDMS (PolyDiMethylSiloxane) avec insertion d'une GDL a également été développée. Ce système d'incrustation d'une GDL dans de PDMS permet une parfaite étanchéité du système. En effet, l'étanchéité est un problème rencontré par plusieurs auteurs [46][71][91] dans leurs études.

Dans un premier temps, le dispositif expérimental et le système d'acquisition des données sont décrits. Puis, dans un deuxième temps, les débits d'eau et d'air utilisés sont détaillés. Ceux-ci sont représentatifs d'une application pile à combustible PEM. Puis, le transport éruptif au sein de la GDL, mais également lors de l'apparition des gouttes, est mis en évidence. Ensuite, les chemins préférentiellement empruntés par l'eau sont étudiés. Enfin, l'influence du canal de distribution des gaz sur les régimes d'écoulement d'eau est examinée.

1. Dispositif expérimental

1.1. Appareils de mesure et synchronisation

Dans la pile à combustible, l'eau est le produit de la réaction du côté cathodique. Elle est ici poussée par un pousse seringue (Legato 110, KD Scientific) dans le système. La Figure II - 1 représente de façon schématique le dispositif expérimental. Un capteur de pression différentielle (capteur de pression différentielle, Endress + Hauser, Deltabar S) est placé après le pousse seringue afin d'obtenir un signal de pression dans le circuit d'eau. Les tubes de connexion sont semi rigides et en polyamide. Dans tous les tests menés durant cette thèse, les bulles d'air sont soigneusement retirées du circuit d'eau. L'air, qui est un réactif, est poussé par un contrôleur de débit (μ Flow, Bronkhorst). Un capteur de pression est également placé après le contrôleur de débit afin de mesurer les pertes de charges dans le canal. Une caméra (Chameleon CMLN-1352C, Edmund Optics Ltd) permet l'acquisition d'images qui sont synchronisées avec les signaux de pression. La résolution de la caméra Chameleon est 550 x 1280 pixels. Dans ce chapitre, les signaux de pression sont enregistrés avec une fréquence de 10Hz et les images avec une fréquence de 1Hz. Pour une meilleure visualisation des gouttes d'eau, un colorant fluorescent est ajouté à de l'eau distillée. Une lampe ultraviolette est utilisée pour que le contraste soit augmenté.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

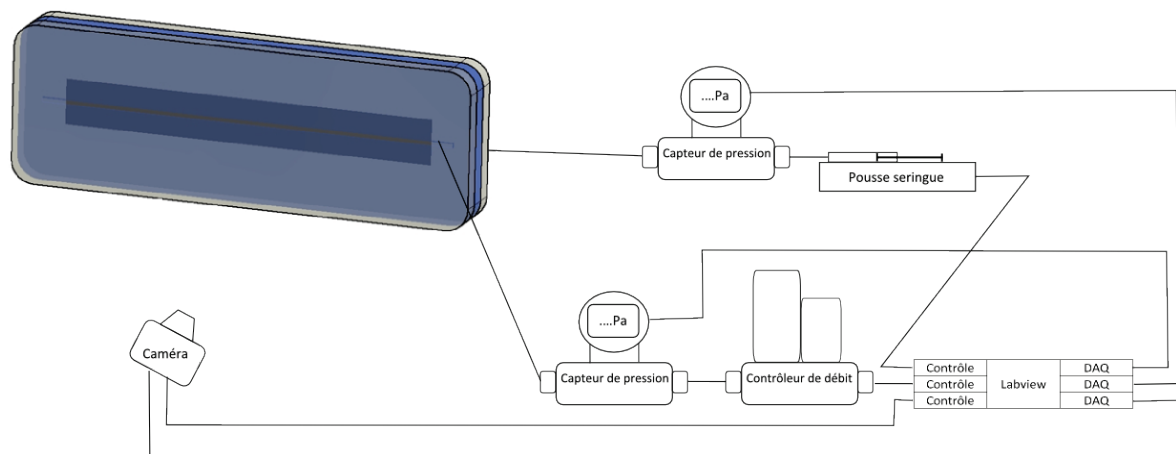


Figure II - 1 : Schéma du dispositif expérimental.

Le contrôle des appareils et l'acquisition des données du dispositif expérimental sont schématisés Figure II - 2. Un logiciel d'acquisition (LabView 11.0, National Instrument) permet à la fois, le contrôle du pousse seringue et du contrôleur de débit d'air et l'enregistrement de deux signaux de pression simultanément avec des images. La caméra et les capteurs de pression sont connectés via une carte d'acquisition USB Serie 43-63 afin d'obtenir des images synchronisées aux signaux de pression. La face avant du logiciel est présentée Figure II - 3, elle permet d'indiquer les débits, les fréquences d'acquisition ainsi que la durée d'un test.

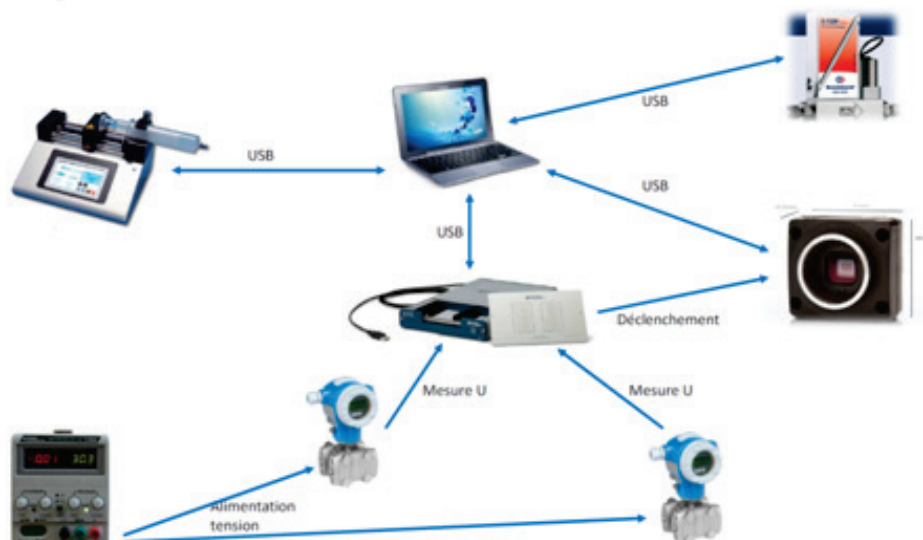


Figure II - 2 : Contrôle des appareils et acquisition des données.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

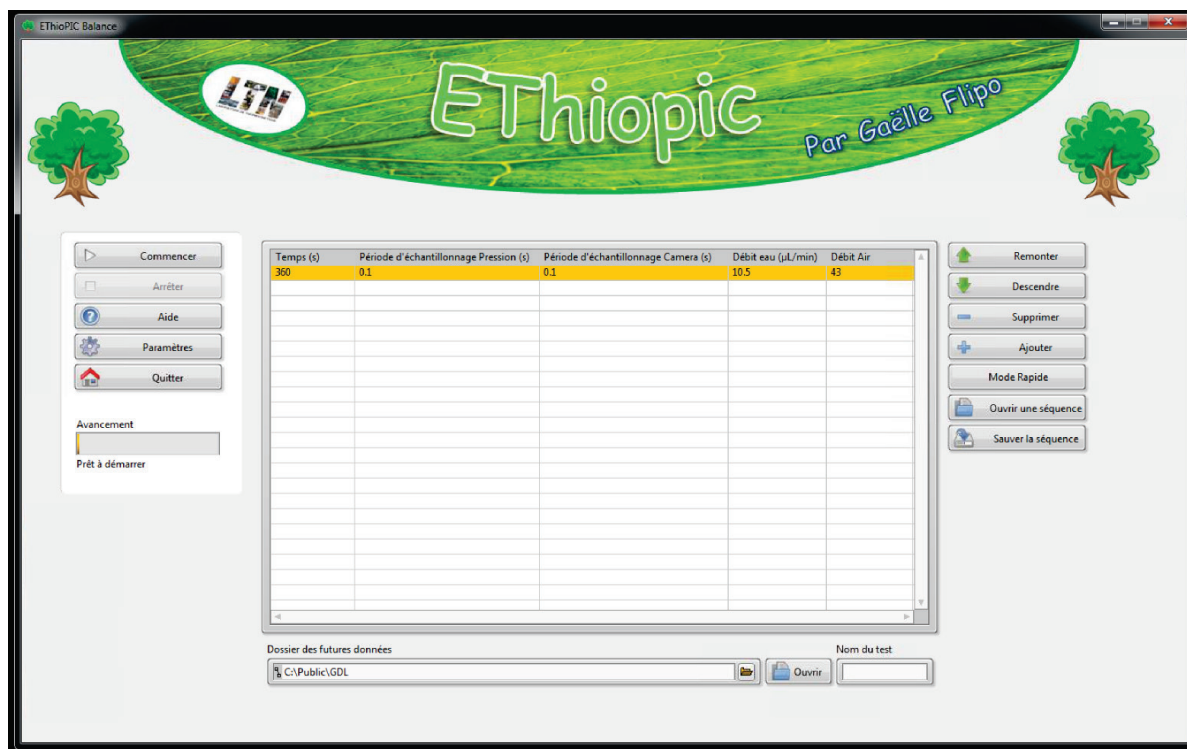


Figure II - 3 : Interface Labview.

1.2. Géométrie du dispositif

Le dispositif en PDMS incrusté d'une GDL est composé de trois parties, présentées Figure II - 4 : deux sont lisses et dans la troisième est incrustée la GDL. Cette troisième partie, schématisée Figure II - 5 et photographiée Figure II - 6 est composée d'un canal d'air de section $1 \times 1 \text{ mm}^2$ lors des essais (et $4 \times 1 \text{ mm}^2$ sur les Figure II - 4 et Figure II - 6) et d'environ 8 cm de longueur ainsi que d'une cavité d'eau en forme de trapèze. La plus petite de ses bases d'une largeur de 2 mm est en contact avec la GDL. Ainsi l'eau présente dans le réservoir d'eau passera uniquement par la GDL pour arriver dans le milli-canal d'air.

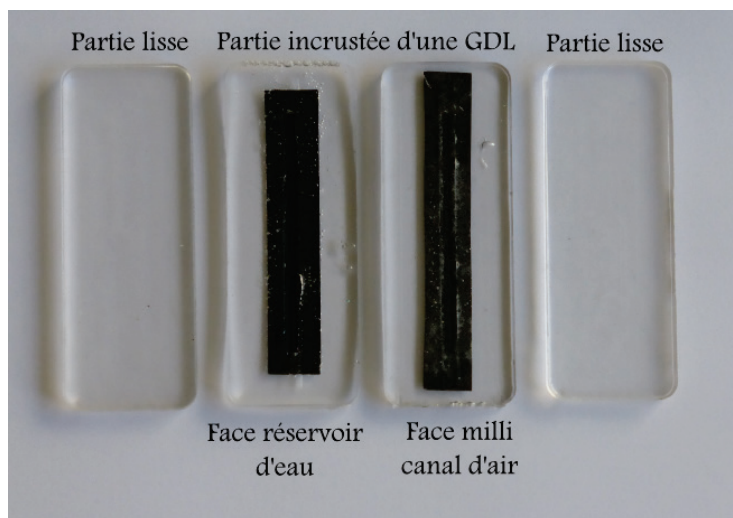


Figure II - 4 : Photos des trois parties composant le dispositif.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

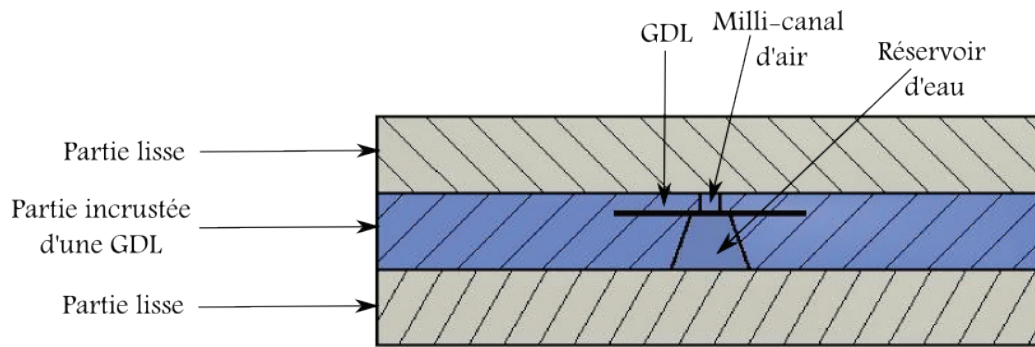


Figure II - 5 : Schéma du dispositif composé d'une GDL incrustée dans du PDMS

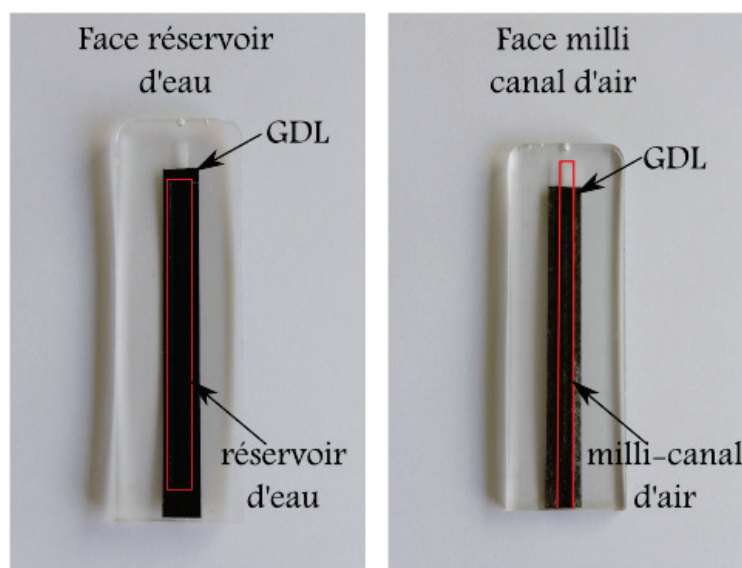


Figure II - 6 : Description des éléments des deux faces de la partie incrustée d'une GDL.

1.3. Caractéristiques de la GDL utilisée

La GDL utilisée dans cette étude est une GDL SGL 35 BC commercialisée par SGL Group. La GDL est hydrophobe et elle est superposée à une MPL (MicroPorous Layer) décrite section 3.2 chapitre I. La taille des pores constituant une MPL est plus fine que celle des pores présents dans la GDL. Les caractéristiques de cette GDL sont répertoriées dans le Tableau II - 1 suivant :

Propriété	Unité	GDL 35 BC
Epaisseur	μm	325
Poids surfacique	g/m^2	110
Porosité	%	80
Perméabilité à l'air	$\text{cm}^3/(\text{cm}^2.\text{s})$	1.5
Résistance électrique	$\text{m}\Omega\text{cm}^2$	<15
Taille moyenne des pores	μm	31.4

Tableau II - 1 : Propriétés de la GDL utilisée dans ce chapitre [26][57].

Si l'on suppose que l'eau emprunte un chemin préférentiel unique dont la taille moyenne est de $31.4 \mu\text{m}$, le nombre capillaire moyen est compris entre $3,5.10^{-4}$ et $3,1.10^{-3}$. Les débits utilisés pour

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

déterminer ce nombre capillaire moyen sont décrit dans la section 2 de ce chapitre. L'épaisseur de la GDL étant inférieure à la longueur capillaire, l'écoulement est dominé par les forces de tension superficielle.

Le nombre de Reynolds moyen dans le milieu poreux est, quant à lui, compris entre 0.8 et 7.

1.4. Moulage du PDMS et assemblage

Le PDMS est préparé en suivant la méthode de Wei et al. [92] : 9 g de Silicone élastomère oligomère Sylgrad 184 et 1g d'agent de réticulation sont mélangés ensemble. La mixture est ensuite placée dans une chambre à vide afin d'éliminer toutes les bulles d'air susceptibles d'y être coincées. La GDL est préalablement saturée d'alcool afin d'empêcher le PDMS d'envahir les pores lors de la réticulation. Elle est ensuite placée dans le moule en aluminium, Figure II - 7. La cavité d'eau d'un côté (moule à gauche de la Figure II - 7) et le milli-canal d'air de l'autre (moule à droite de la Figure II - 7) permettent le maintien de la GDL au milieu du moule. Le PDMS est ensuite versé dans le moule, lui-même placé dans une étuve à 60°C pendant 2h. Les bulles sont précautionneusement évacuées du moule. Le PDMS ainsi solidifié est démoulé et assemblé avec les deux autres parties planes avec de la colle comme présenté Figure II - 8. Les raccords sont effectués à l'aide d'aiguilles non biseautées comme présenté Figure II - 9. Le PDMS est percé par l'aiguille et l'étanchéité est faite avec de la colle.

Le dispositif moulé et assemblé est ensuite coupé à une extrémité afin que la sortie du canal de distribution des gaz se fasse à la pression atmosphérique. La Figure II- 10 présente cette découpe.

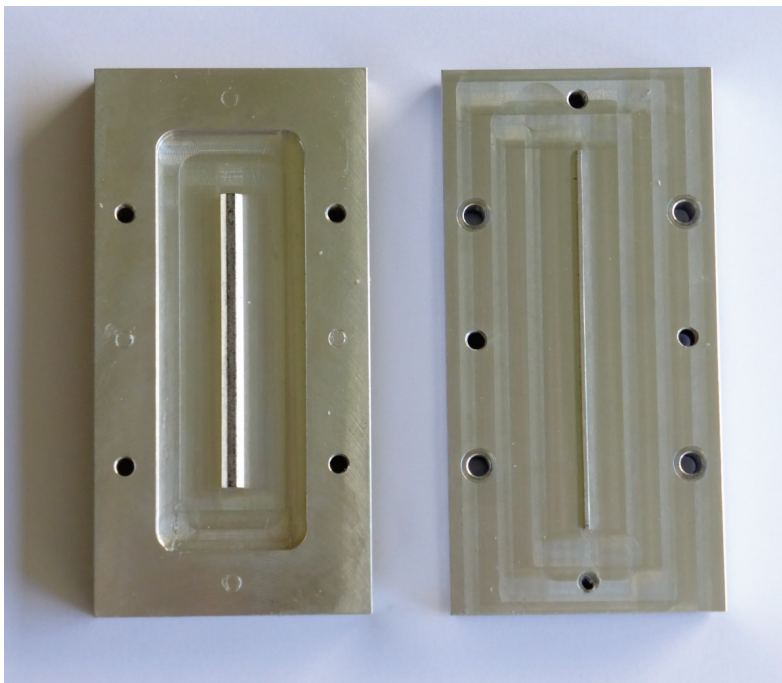


Figure II - 7 : Photo du moule utilisé.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

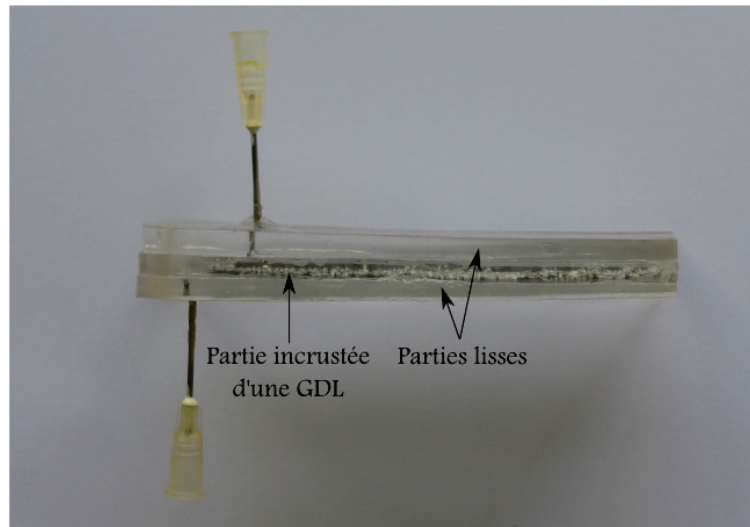


Figure II - 8 : Assemblage des trois parties en PDMS.

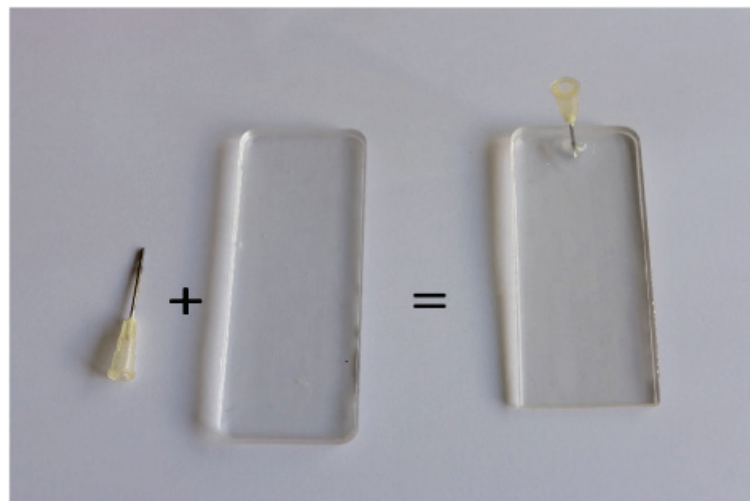


Figure II - 9 : Photo des raccords effectués avec des aiguilles.

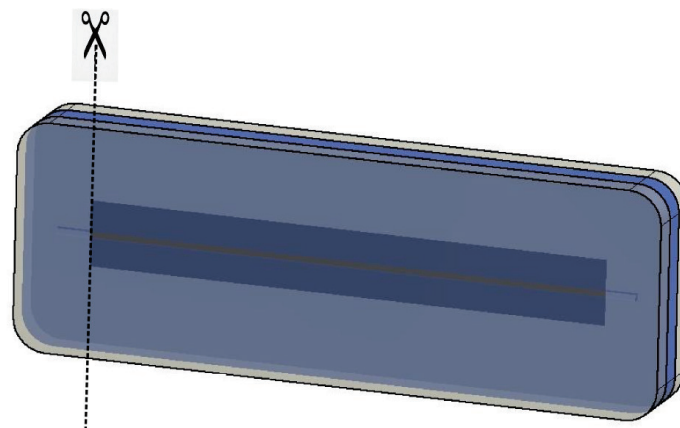


Figure II- 10 : Schéma de la découpe du dispositif une fois assemblé.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

1.5. Protocole expérimental

Comme dans plusieurs études de caractérisation des GDL, cette dernière est préalablement saturée en eau [59][49][32]. La GDL est ensuite drainée, puis de nouveau imbibée, afin d'effectuer des mesures. Comme présenté Figure II - 11, une GDL qui a été imbibée contient des gouttes résiduelles. Ces gouttes sont adsorbées, c'est-à-dire fixées, sur les fibres de la GDL. De l'eau est donc piégée à l'intérieur de la structure.

Afin d'avoir une condition initiale équivalente pour chaque test, chaque dispositif composé de la GDL moulée dans le PDMS est donc préalablement imbibé d'eau. De l'eau est injectée dans la cavité d'eau et est poussée dans la GDL jusqu'à ce que des gouttes percent la GDL à plusieurs endroits. Lorsque l'eau a percé la GDL, l'injection est stoppée et la cavité d'eau est vidée. De l'air est ensuite soufflé dans le milli-canal d'air et dans la cavité d'eau pendant environ 10h, afin de chasser l'eau présente dans la GDL. Reste alors uniquement l'eau adsorbée, ce qui représente une condition initiale reproductible. Lors des essais, le canal d'air est soigneusement positionné horizontalement au sol.

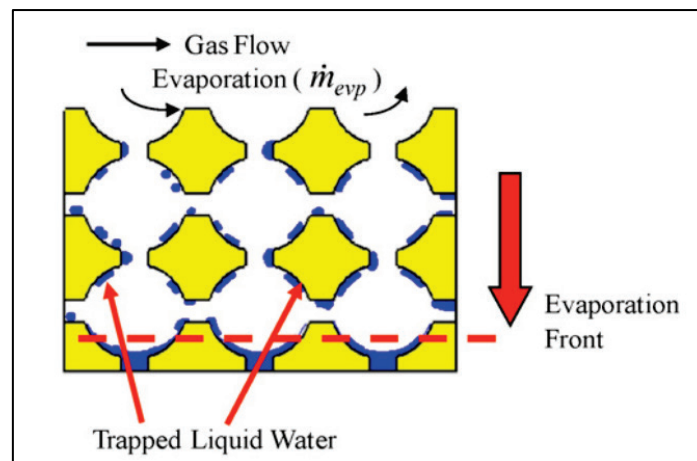


Figure II - 11 : Schéma présentant l'eau piégée dans une structure idéalisée lorsque de l'évaporation à lieu [93].

2. Choix des débits d'eau et d'air utilisés

Dans ces travaux de thèse, les études menées sont représentatives des conditions de fonctionnement de pile à combustible PEM. Dans une pile, la quantité d'eau produite à la cathode est proportionnelle à la densité de courant j . Le débit d'eau \dot{m}_{H_2O} injecté dans le dispositif expérimental est calculé grâce à l'équation suivante :

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{jS_{act}}{2F} \times M_{H_2O} \quad 2.1.$$

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

Avec

- F : constante de Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$
- j : densité de courant $[\text{A/cm}^2]$
- M_{H_2O} : masse molaire de l'eau $[\text{g/mol}]$
- S_{act} : surface active $[\text{cm}^2]$.

La surface active S_{act} est égale à 0.8 cm^2 . Il s'agit de la surface des sites catalytiques pouvant être en contact avec les réactifs gazeux. Elle est composée de la surface de GDL dans le milli-canal d'air $0.1 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$. Les densités de courant demandées à une pile à combustible PEM en fonctionnement sont comprises entre 0.5 et 2 A/cm^2 .

Le débit d'air \dot{V}_{air} du côté cathodique est proportionnel au débit d'eau et à la stœchiométrie S . Dans la communauté des piles à combustible, on appelle stœchiométrie, le coefficient de sur-introduction des gaz ou l'excès d'air. Si $S = 2$, il y aura deux fois plus de gaz que nécessaire pour que la réaction soit équilibrée. Le débit d'air \dot{V}_{air} est donné par l'équation suivante :

$$\dot{V}_{air} = \frac{S}{2 \times 0.21} \times \frac{M_{air}}{M_{H_2O}} \times \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\rho_{air}} \quad 2.2.$$

Avec

- S : stœchiométrie [-]
- M_{air} : masse molaire de l'air $[\text{g/mol}]$
- M_{H_2O} : masse molaire de l'eau $[\text{g/mol}]$
- \dot{m}_{H_2O} : débit d'eau $[\text{kg/s}]$
- ρ_{air} : densité de l'air $[\text{kg/m}^3]$

Les débits utilisés dans notre étude sont résumés Tableau II - 2. Pour ces débits d'air, le nombre de Reynolds Re_{canal} calculé dans le canal d'air est compris entre 15 et 305. Le régime d'écoulement, lorsqu'il est établi, est donc laminaire.

Le Tableau II - 3 regroupe plusieurs études *ex situ* publiées dans la littérature. Dans ces travaux, l'eau passe, soit au travers d'un micro-canal, soit au travers d'une GDL. Les vitesses d'eau et d'air utilisées sont exposées. Le nombre de Reynolds Re_{canal} calculé dans le canal d'air est donné à titre indicatif car les régimes d'écoulements sont souvent non établis. Certaines études [4][8][10][11] présentent des débits éloignés de la réalité des piles à combustible.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

Densité de courant j [A/cm ²]	0.4 - 3
Stœchiométrie S [-]	2 - 10
Débit d'eau \dot{m}_{H_2O} [μL/min]	2.2 - 8.9
Débit d'air \dot{V}_{air} [cm ³ /min]	14 - 286

Tableau II - 2 : Débits dans une pile à combustible PEM.

	Géométrie	Vitesse d'air [m/s]	Vitesse d'eau [m/s]	Re_{canal}
Wu and Djilali [8]	Micro-canal	3.2 - 80	0.02 - 0.10	51 - 1268
Lu et al. [4][10][11]	GDL / Micro-canal	0 - 30	$0 - 15 \times 10^{-4}$	0 - 960
Bazylak et al. [7]	GDL	2	$\approx 3.3 \times 10^{-8}$	474
Cheah et al. [74]	Micro-canal	$1.9 - 15 \times 10^{-2}$	$1.1 - 11 \times 10^{-2}$	2 - 16
Cheah et al. [75]	Micro-canal	$1.9 \times 10^{-2} - 6.5$	$1.1 - 5.3 \times 10^{-2}$	3.6 - 720
Cette étude	GDL / Micro-canal	0.23 - 4.7	$1 - 8.75 \times 10^{-3}$	15 - 305

Tableau II - 3 : Vitesses d'eau et d'air étudiées dans la littérature.

3. Résultats expérimentaux

Cette section présente les résultats obtenus avec le dispositif expérimental décrit précédemment. La durée de chaque test est d'environ 5h. Sur les images présentées dans la suite de ce chapitre, l'écoulement d'air se dirige de droite à gauche et la vue est de dessus.

On appellera pression de percée, la pression à partir de laquelle une goutte commence à se former à la surface d'un milieu poreux. Dans un même milieu poreux, cette pression de percée ne semble pas unique, comme il est expliqué dans la section 3.1 de ce chapitre.

Dans un premier temps, l'éjection de l'eau liquide ayant traversé la GDL est décrite. Ensuite, dans un deuxième temps, les chemins préférentiels empruntés par l'eau au travers de la GDL sont présentés. Puis, dans un dernier temps, l'influence du canal d'air sur l'évacuation de l'eau est évoquée.

3.1. Ejection de l'eau liquide

La Figure II - 12 présente l'évolution de pression dans la cavité d'eau et dans le milli-canal d'air. Ces signaux de pression correspondent à une différence de pression entre la cavité d'eau et la pression atmosphérique ainsi qu'entre la pression dans le circuit d'air et la pression atmosphérique. Lors de ce

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

test, le débit d'eau est $\dot{m}_{H_2O} = 10,5 \mu\text{L}/\text{min}$ et le débit d'air est $\dot{V}_{air} = 43 \text{ cm}^3/\text{min}$. Les différents événements apparus au cours de ce test peuvent être décrits de cette manière :

- De ① à ② : De l'eau est injectée dans le système mais aucune goutte n'apparaît. La pression dans le circuit d'air reste constante car aucune goutte n'obstrue le canal d'air. Comme aucune goutte n'apparaît, la pression dans le circuit d'eau augmente. Cette augmentation de pression est appelée « system expansion » dans la littérature [7], il s'agit d'un « stockage » d'énergie mécanique.
- De ② à ③ : Lorsque la pression de percée est atteinte, les premières gouttes sortent. Lors de ce premier test, les premières gouttes sont sorties de façon alternées entre deux lieux de formation de gouttes. Les gouttes ainsi formées dans le milli-canal obstruent celui-ci avant d'être évacuées. C'est pour cette raison que des augmentations soudaines de pression dans le circuit d'air sont visibles. La formation de gouttes entraîne une diminution de la pression dans la cavité d'eau. La GDL se « décharge ». En effet, la formation d'une goutte est régie par la loi de Laplace $\Delta P = \frac{2\gamma_{LG}}{R}$ avec ΔP la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte en Pa, γ_{LG} la tension de surface liquide gaz en mN/m et R le rayon de courbure de la goutte en mm. Lorsque le rayon de courbure d'une goutte augmente, la pression à l'intérieur de celle-ci diminue. Un écoulement a alors lieu, de la GDL où la pression est élevée, vers la goutte où la pression est plus faible.
- De ③ à ⑤ : La pression dans la cavité d'eau augmente de nouveau car plus aucune goutte ne sort de celle-ci. Un bouchon est cependant resté contre une paroi du milli-canal d'air diminuant ainsi la section de passage de l'air. C'est pour quoi, à ④, les pertes de charges dans le canal sont plus importantes.
- De ⑤ à ⑥ : Des gouttes apparaissent de façon régulière dans le milli-canal d'air. L'obstruction du canal entraîne l'apparition de pics sur le signal de pression dans la cavité d'air. L'apparition régulière de gouttes entraîne la stabilisation du signal de pression dans la cavité d'eau autour d'une valeur seuil.

Un cycle de "charge" et "décharge" de la GDL peut donc être repéré. Ce mode d'éjection a une basse fréquence car le temps de chaque cycle de formation d'un train de gouttes est compris entre 15 et 66 minutes. Un cycle peut être décomposé de cette manière :

- Dans un premier temps, la pression augmente dans la cavité d'eau grâce à un « stockage » d'énergie mécanique. La pression augmente jusqu'à une pression de percée à partir de laquelle des gouttes apparaissent. La pression de percée n'est pas unique, elle semble dépendre de l'endroit où la goutte apparaît. Pendant cette période, aucune goutte n'encombre le milli-canal d'air. La pression dans le circuit d'air reste alors globalement constante (de ① à ②, de ⑥ à ⑦, entre ⑧ et ⑨, entre ⑨ et ⑩).
- Dans un second temps, lorsque la pression de percée est atteinte, la GDL se « décharge ». De nombreuses gouttes apparaissent dans le milli-canal d'air et l'obstruent. La pression dans le

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

circuit d'air présente des pics à chaque apparition de goutte. Lors de ce "déchargement", la pression dans la cavité d'eau n'augmente plus. Elle stagne ou diminue suivant la quantité d'eau évacuée de la GDL (de ② à ③, de ⑤ à ⑥, au niveau de ⑦, de ⑧, de ⑨, et de ⑩).

Un autre mode d'éjection, à plus haute fréquence peut également être repéré. Entre ⑤ et ⑥, une goutte se forme environ toutes les 90 secondes.

- La goutte en formation bouche de plus en plus le milli-canal d'air et en diminue la section de passage. Les pertes de charges dans le canal augmentent alors significativement.
- Lorsque la pression dans le milli-canal devient supérieure aux forces de tensions superficielles qui retiennent la goutte dans le canal, celle ci est évacuée. La pression dans le milli-canal diminue alors soudainement.

Malgré un débit d'eau injecté de façon constante dans le système, les gouttes ne sortent pas de façon régulière. Deux modes d'éjection ont été observés : un cycle à basse fréquence correspondant à une phase de « stockage » puis une phase de « déchargement » de la GDL, ainsi qu'un cycle à plus haute fréquence correspondant à la formation de gouttes. L'observation de ces phénomènes d'éjection d'eau ont montré un caractère éruptif, tel qu'il a été évoqué dans la littérature. Ils font l'objet d'une étude plus approfondie dans le chapitre IV.

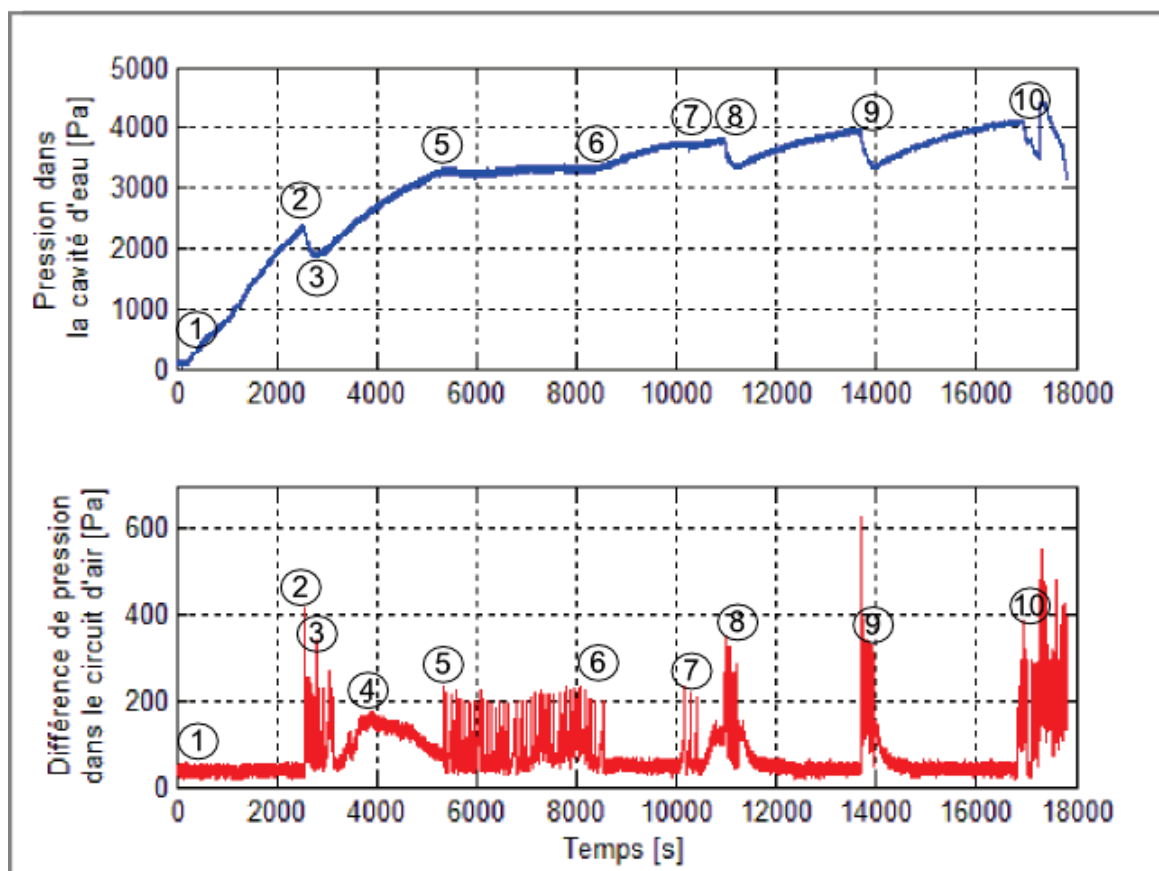


Figure II - 12 : Signaux de pression (dans la cavité d'eau au dessus et dans le milli-canal d'air au dessous) $\dot{m}_{H_2O} = 10,5 \mu\text{L}/\text{min}$, $\dot{V}_{air} = 43 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

3.2. Chemins préférentiels et interactions

La Figure II - 13 et la Figure II - 14 présentent deux tests réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Les débits d'eau et d'air ainsi que les conditions initiales sont identiques, elles sont décrites dans le protocole expérimental section 1.5. Le dispositif en PDMS moulé autour de la GDL est également le même. Pour ces deux tests, le cycle présenté précédemment se répète. Un stockage d'énergie mécanique avec une augmentation de la pression dans la cavité d'eau est suivi d'une décharge de la GDL avec la formation de nombreuses gouttes ou bouchons qui obstruent partiellement ou entièrement le milli-canal d'air. Cet encombrement du milli-canal entraîne une augmentation soudaine de la pression dans le circuit d'air ainsi qu'une diminution ou une stagnation de la pression dans la cavité d'eau. L'allure générale des signaux de pression dans la cavité d'eau lors des deux tests est semblable.

Figure II - 13, de même que Figure II - 14, la première apparition de goutte se fait autour de 2000 s et de 2000 Pa. Cette pression capillaire de 2000 Pa correspond à la pression nécessaire pour franchir la plus petite ouverture du plus grand pore [46]. Cependant, le chemin emprunté par l'eau au travers de la GDL n'est pas identique, l'ordre d'apparition des points de percée n'est pas le même. En effet, le point de percée ②, Figure II - 13, n'est pas le même que celui de la Figure II - 14. Les tailles des plus petits pores des chemins A et B sont vraisemblablement proches car la même pression capillaire est atteinte. En revanche, les gouttes n'apparaissent au niveau du chemin C que vers 4000 Pa. La GDL se serait-elle déformée et les pores des chemins A et B seraient-ils devenus plus petits ? La pression capillaire nécessaire pour que l'eau sorte par ces voies aurait alors augmenté.

Les signaux de pression dans le circuit d'air présentent parfois une augmentation sans création de gouttes. Figure II - 13 ④, c'est un long bouchon qui diminue la section de passage du milli-canal d'air. Figure II - 13 ④, il s'agit d'un petit bouchon qui obstrue la sortie du canal. Figure II - 13 ⑤, l'augmentation de pression est due au long bouchon diminuant la section du canal et au petit bouchon obstruant la sortie.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

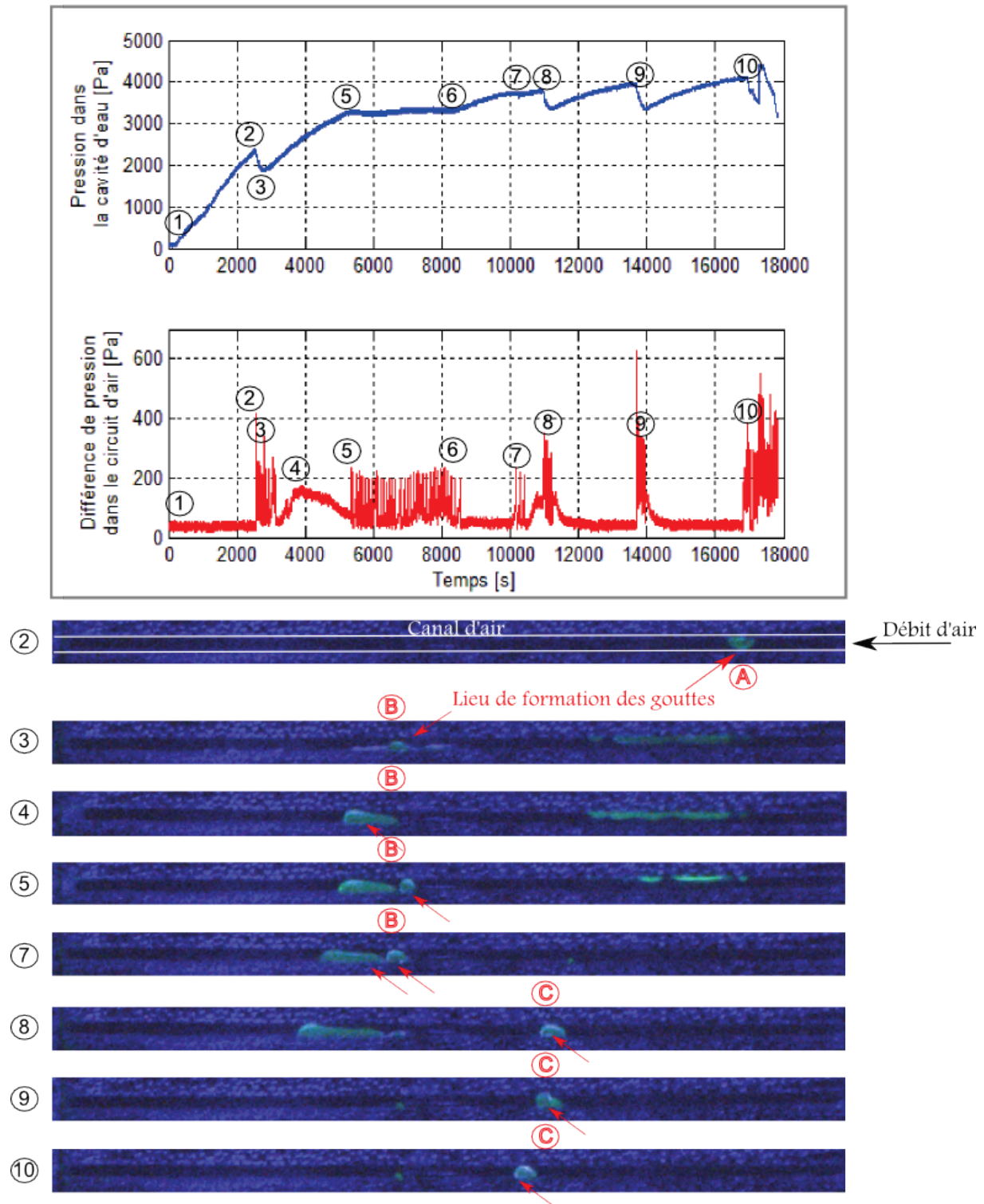


Figure II - 13 : Signaux de pression (dans la cavité d'eau au dessus et dans le milli-canal d'air au dessous) accompagnés d'images prises simultanément. $\dot{m}_{H_2O} = 10,5 \mu\text{L}/\text{min}$, $\dot{V}_{air} = 43 \text{ cm}^3/\text{min}$, 1^{er} essai (PDMS-GDL / vue de dessus).

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

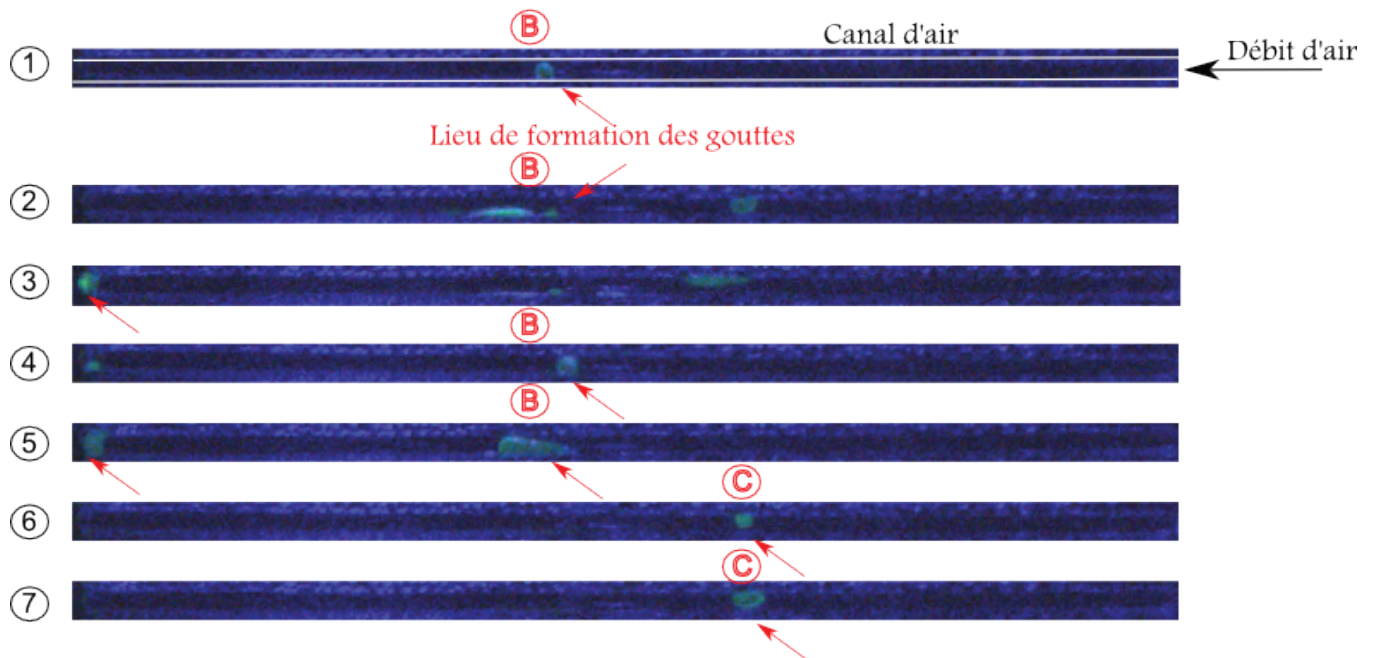
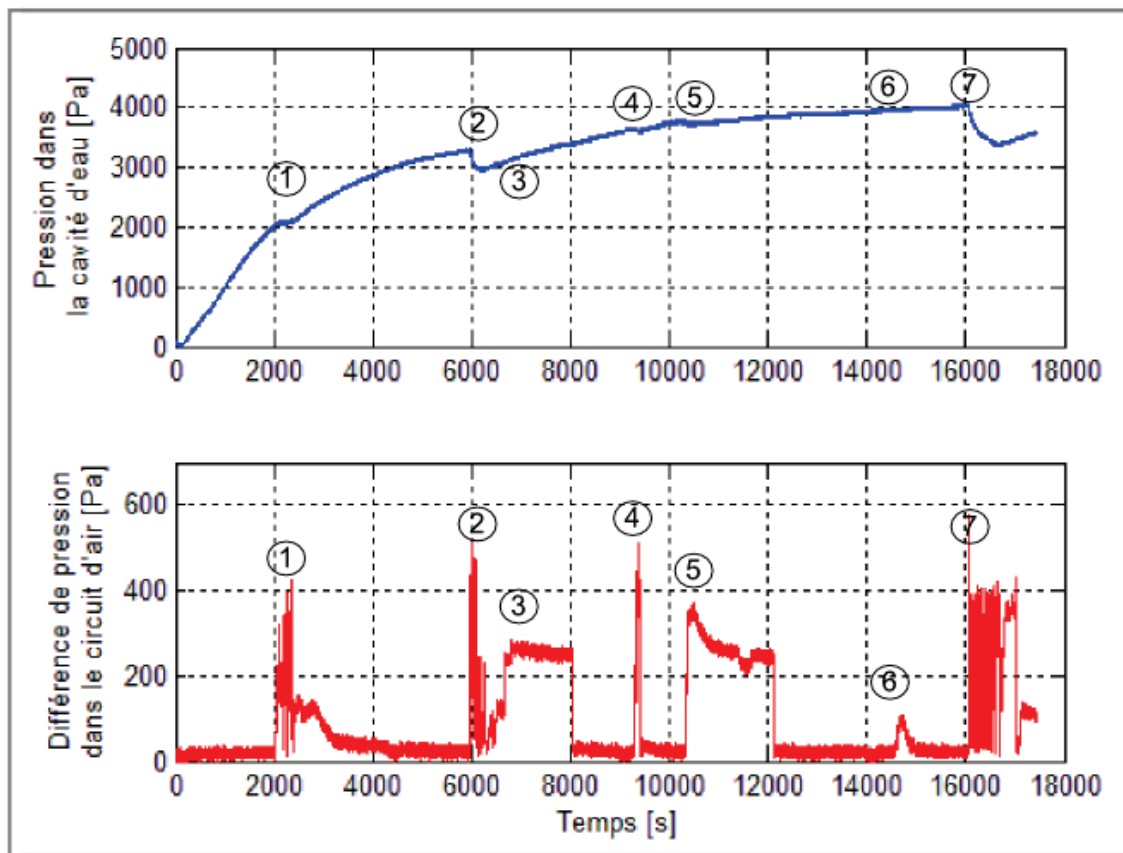


Figure II - 14 : Signaux de pression (dans la cavité d'eau au dessus et dans le milli-canal d'air au dessous) accompagnés d'images prises simultanément. $\dot{m}_{H_2O} = 10,5 \mu\text{L}/\text{min}$, $\dot{V}_{air} = 43 \text{ cm}^3/\text{min}$, 2^{ème} essai (PDMS-GDL / vue de dessus).

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

La Figure II - 15 présente les lieux de formation des gouttes pour deux tests effectués dans les mêmes conditions expérimentales. Les débits d'eau et d'air ainsi que les conditions initiales sont identiques. Le dispositif en PDMS moulé autour de la GDL est également le même. Ainsi, pour une même GDL et d'un jour sur l'autre, les lieux de formation des gouttes sont identiques. Ce milieu poreux présente bien deux ou trois chemins empruntés préférentiellement par l'eau pour le traverser. L'ordre dans lequel les chemins sont empruntés ne semble pas aléatoire. En effet, lors des deux essais, le chemin B a été emprunté avant le chemin C.

Plusieurs études [18][32][34][49][59][94] simulent numériquement ou observent expérimentalement l'invasion d'un fluide au travers d'un milieu poreux. Dans ces études, le schéma d'invasion est celui emprunté par le fluide pour percer une première fois le milieu poreux. Ainsi, lorsque le fluide a trouvé un chemin et perce le milieu poreux, la simulation ou l'essai expérimental est stoppé. En effet, il est supposé que l'eau a choisi un chemin préférentiel et que celui-ci sera alors unique. Cependant, les essais présentés Figure II - 15 montrent clairement qu'un chemin emprunté par l'eau n'est pas unique. Plus exactement, deux à trois chemins apparaissent.

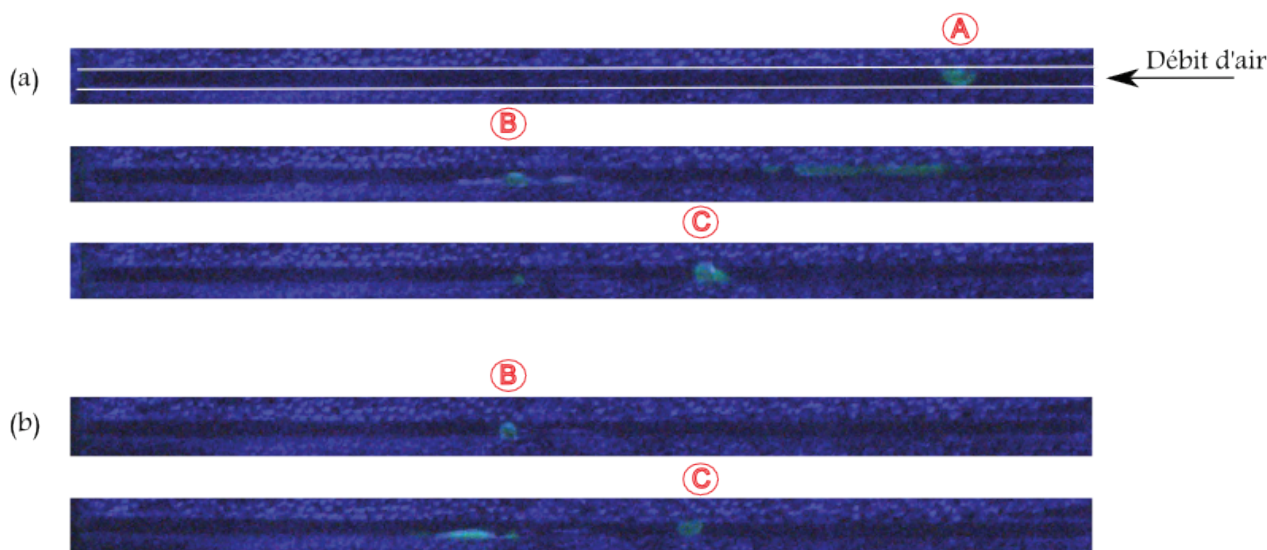


Figure II - 15 : Lieu de formation des gouttes pour deux tests dans les mêmes conditions expérimentales (a) et (b) $\dot{m}_{H_2O} = 10,5 \mu\text{L}/\text{min}$, $\dot{V}_{\text{air}} = 43 \text{ cm}^3/\text{min}$ (PDMS-GDL / vue de dessus).

La qualité des images ne nous a pas permis, dans cette étude, d'observer les interactions entre les différents chemins. Une étude menée au laboratoire [54] a mis en évidence que la formation d'un chemin ou d'une goutte semble influencer la formation du chemin ou de la goutte voisine. Ces phénomènes méconnus seront donc étudiés plus en détails chapitre V.

3.3. Influence du canal d'air sur l'écoulement

La Figure II - 16 présente les différents régimes d'écoulements rencontrés lors des essais. En effet, lors d'un même test, l'écoulement n'est pas stable tout au long du test. Plusieurs régimes d'écoulements distincts sont visibles. Figure II - 16 ①, de nombreux petits bouchons sont visibles. Figure II - 16 ②, un long bouchon envahit le milli-canal d'air. Figure II - 16 ③, un film liquide est

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

visible. Ce film est présent au même endroit quel que soit le test effectué avec le même dispositif PDMS/GDL. A cet endroit, le PDMS n'est pas tout à fait lisse. La présence d'aspérités, dues à une imperfection du moulage, peut expliquer l'existence d'un film à cet endroit.

L'écoulement de l'eau au cours d'un même test n'étant pas stable, d'un test sur l'autre, le signal de pression dans le circuit d'air n'est pas comparable. Cheah et al. [74][75] ont également observé des résultats différents d'un jour sur l'autre. Il n'est donc pas possible de prévoir quel sera le régime d'écoulement au cours d'un test pour un débit donné.

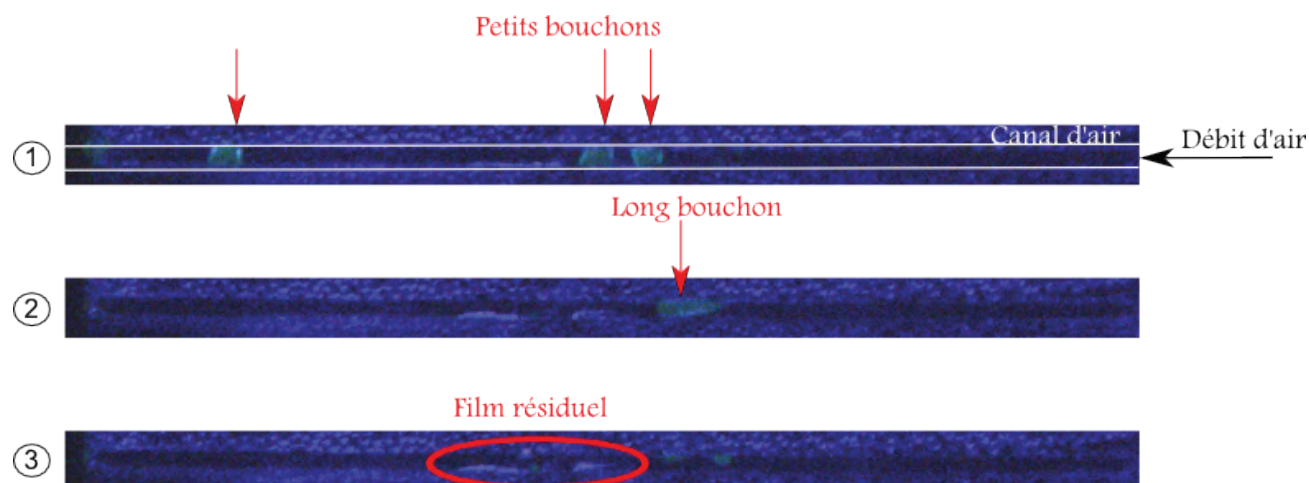


Figure II - 16 : Différents régimes d'écoulements (PDMS-GDL / vue de dessus).

Pour la géométrie et la mouillabilité du PDMS (voir chapitre III section 1.2) étudiées dans ce chapitre, la condition de Concus et Finn est reproduite Figure II - 17. Cette condition est décrite en détails section 4.3 du chapitre I. Elle permet de prédire le remplissage ou non des coins d'un canal en fonction de la géométrie et de la mouillabilité de ce dernier. Lorsqu'une paroi est en PDMS et que l'autre paroi est une GDL, la condition de Concus et Finn indique que la goutte ne remplira pas le coin formé par ces deux parois. Cependant, cette condition proposée par Concus et Finn s'applique dans une étude statique, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de mouvement de gouttes. Dans ces travaux de thèse, les essais ont été réalisés à faibles débits d'air. Une vitesse d'air entraîne l'oscillation des gouttes et donc la variation des angles de contact instantanés [95]. Ainsi, lorsque cette condition de Concus et Finn est appliquée dans un cas dynamique, une marge d'erreur doit être prise en compte afin de savoir si une goutte remplira ou non le coin [95]. De plus, la condition de Concus et Finn ne prend pas en compte la rugosité apparente de la GDL. Or il a été évoqué dans le chapitre I section 2.5 que la texture d'une surface pouvait avoir une influence sur sa mouillabilité.

La condition de Concus et Finn, reproduite Figure II - 17, qui indique que les gouttes ne rempliront pas les coins du canal est donc discutable. Le milli-canal d'air, ici en PDMS, semble en effet retenir certaines gouttes qui deviennent alors des sites préférentiels de formation des gouttes, Figure II - 16 ③. Les images en 2D ne permettent pas de savoir si les gouttes sont présentes dans les coins ou sur les parois du canal. Le milli-canal semble avoir une influence sur les régimes d'écoulements et donc sur l'évacuation de l'eau liquide sortant de la GDL. La littérature n'étant pas unanime sur le sujet, une étude comparant l'influence de la mouillabilité du milli-canal d'air est menée dans le chapitre III.

Chapitre II : Transport de l'eau du côté cathodique de la pile

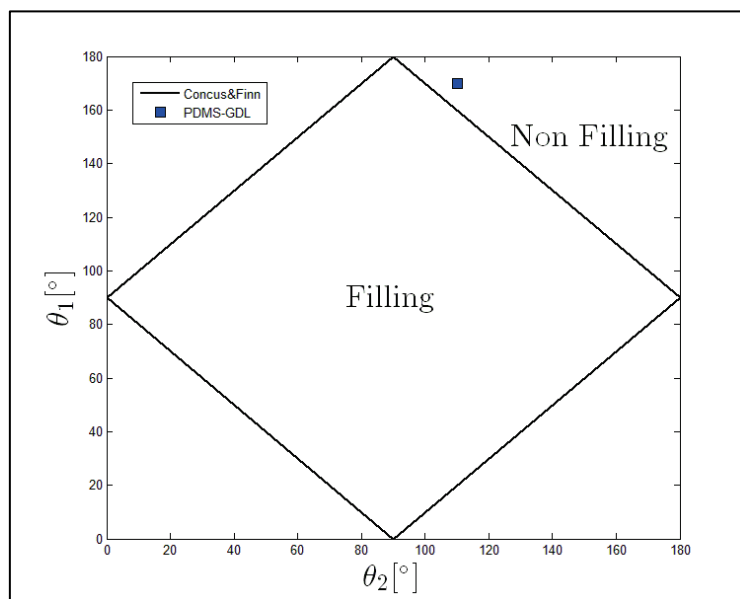


Figure II - 17 : Condition de Concus et Finn appliquée à la géométrie et à la mouillabilité étudiées dans ce chapitre.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude *ex situ* sur le transport de l'eau du côté cathodique de la pile a été menée. Un dispositif expérimental a été mis en place afin d'étudier le transport de l'eau au travers une GDL ainsi que l'évacuation de l'eau, une fois arrivée dans le milli-canal d'air. Ce banc est composé d'une GDL incrustée dans du PDMS, de capteurs de pression et d'une caméra. Les signaux de pression et les images sont enregistrés de façon synchronisée.

Plusieurs éléments ont été mis en évidence. Les signaux de pression et les images enregistrés indiquent que le transport de l'eau au travers et à la sortie de la GDL se fait de manière éruptive. L'eau injectée de façon continue dans le système, sort de celui-ci de manière discontinue.

Il a également été observé que plusieurs chemins sont empruntés par l'eau pour traverser la GDL. D'un test sur l'autre, dans les mêmes conditions expérimentales, ces chemins sont les mêmes. Cependant, il n'est pas possible de prévoir à quel moment ni duquel des trois chemins possibles sortiront les gouttes. Car d'un test à l'autre, ces instants sont différents et ces chemins possiblement empruntés peuvent changer.

Lors d'un même test et à fortiori, d'un jour sur l'autre, les régimes d'écoulements observés dans le milli-canal d'air ne sont pas les mêmes. Au cours d'un même test, le régime d'écoulement peut évoluer. Les parois du milli-canal, qui retiennent des films et des gouttes résiduelles semblent avoir une influence sur ces régimes d'écoulements.

Ce chapitre montre la nécessité de mieux comprendre et d'expliquer le phénomène d'éruptivité observé, les interactions possible entre deux chemins préférentiels au sein même de la GDL ainsi que l'influence des parois du milli-canal d'air sur les régimes d'écoulements. Ces trois éléments font l'objet de trois études plus approfondies dans les trois chapitres suivants.

Chapitre III

Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

Sommaire

1.	Dispositif expérimental	60
1.1.	Géométrie et usinage des micro-canaux en PMMA et PDMS.....	61
1.1.1.	PMMA.....	61
1.1.2.	PDMS	61
1.2.	Mesure de tension de surface.....	62
1.3.	Mesure de rugosité	63
1.4.	Choix des débits d'eau et d'air utilisés	64
2.	Configuration d'écoulements dans des canaux hydrophiles en PMMA	64
2.1.	Première goutte	64
2.2.	Ecoulements en bouchon et film.....	65
2.3.	Autres écoulements	70
2.4.	Conclusion pour la configuration hydrophile.....	72
3.	Configuration d'écoulements dans les canaux hydrophobes en PDMS.....	72
4.	Conclusion	74

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

Dans une pile à combustible PEM, l'évacuation de l'eau produite lors de la réaction électrochimique est un élément important. Suite à l'état de l'art et aux résultats du chapitre précédent, il a été décidé d'étudier l'influence de la présence d'un canal de distribution des gaz sur la formation et l'évacuation de l'eau sous forme de gouttes.

Deux canaux de mouillabilités différentes seront donc étudiés. L'un en PMMA est hydrophile, l'autre en PDMS est hydrophobe. Dans un premier temps, la géométrie des canaux en PMMA et en PDMS sera décrite ainsi que le choix des débits d'air et d'eau. Puis les régimes d'écoulement en configuration hydrophile puis hydrophobe seront présentées. Elles seront ensuite comparées aux résultats proposés dans la littérature.

1. Dispositif expérimental

Les appareils de mesures utilisés dans cette partie, présentés Figure III - 1, sont les mêmes que ceux présentés précédemment dans le chapitre II. L'eau qui est le produit de la réaction dans la pile à combustible est poussée par un pousse seringue. Un capteur de pression différentielle est placé après le pousse seringue afin d'obtenir le signal de pression dans la cavité d'eau. L'air, qui est un réactif, est ici poussé par un contrôleur de débit. Un capteur de pression différentielle est également placé après le contrôleur de débit afin d'obtenir un signal de pression dans le circuit d'air. La synchronisation des appareils de mesure s'effectue de la même manière que dans les expériences précédentes. Un logiciel d'acquisition contrôle le pousse seringue, le contrôleur de débit et la caméra. Il permet également l'acquisition synchronisée des deux signaux de pression et des images. La résolution de la caméra Chameleon est 1280 x 400 pixels. Dans ce chapitre, les signaux de pression et les images sont enregistrés avec une fréquence de 1Hz.

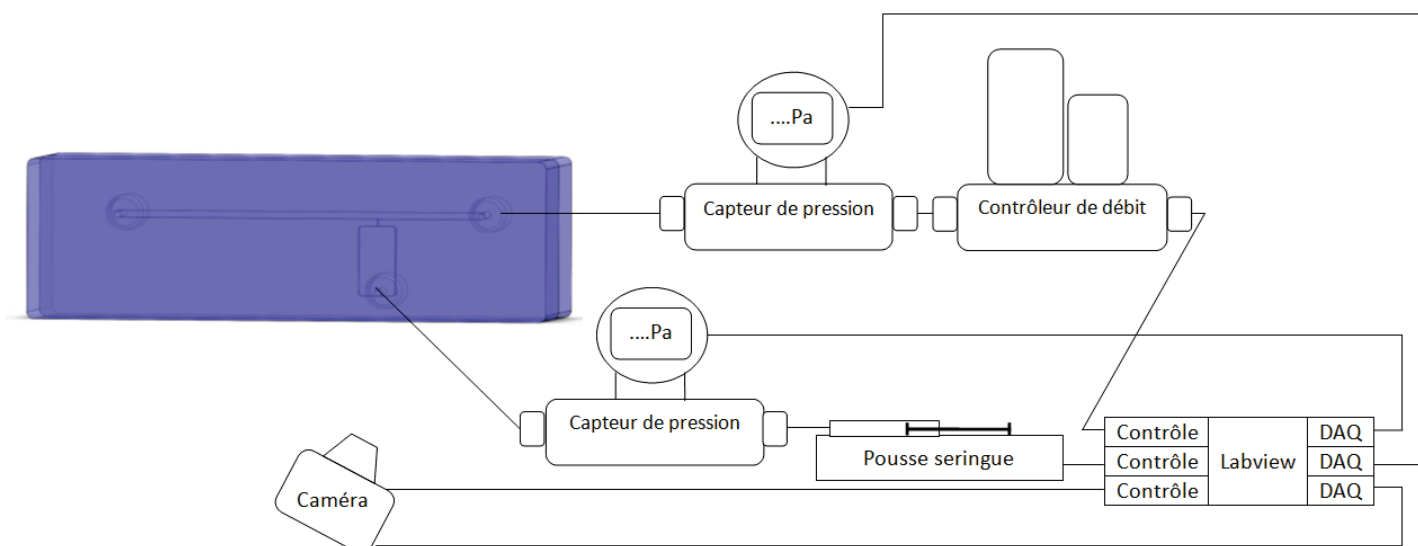


Figure III - 1 : Schéma du dispositif expérimental avec un micro-canal en PMMA.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

1.1. Géométrie et usinage des micro-canaux en PMMA et PDMS

Deux matériaux ont été utilisés pour fabriquer les micro-canaux : du PMMA et du PDMS. La propriété de transparence de ces deux matériaux permet la visualisation des écoulements à l'intérieur des canaux. Ils ont été choisis pour leur mouillabilité. L'un est hydrophile et l'autre est hydrophobe. Dans chaque configuration, le milli-canal d'air sera soigneusement positionné parallèle au sol pour que la gravité n'entre pas en jeu.

1.1.1. PMMA

Les canaux en PMMA, schématisés Figure III - 2, sont composés de deux blocs, l'un est lisse, l'autre est usiné. Ces deux blocs sont assemblés grâce à des vis. Dans la partie usinée, se trouve un micro-canal où circulera l'eau, de section $105\ \mu\text{m} \times 205\ \mu\text{m}$. Ce micro-canal est perpendiculaire à un milli-canal où circulera l'air, de section $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$. 8 cm séparent la percée du micro-canal d'eau de la sortie du milli-canal d'air. Lorsque les deux blocs sont assemblés, la sortie du micro-canal d'eau se trouve dans un coin du milli-canal d'air. Cette configuration, due à des contraintes d'usinage, est pertinente car plusieurs études [96][9] ont montré que, dans une pile à combustible, les gouttes d'eau perlent préférentiellement dans les coins du milli-canal d'air. L'entrée du milli-canal d'air est connectée au contrôleur de débit, et celle du micro-canal d'eau, au pousse seringue.

1.1.2. PDMS

Les canaux en PDMS, schématisés Figure III - 2, sont également composés de deux blocs. L'un est lisse, dans l'autre est moulé un milli-canal. Le PDMS est préparé en suivant la méthode de Wei et al. [92] : 9g de Silicone élastomère oligomère Sylgrad 184 et 1g d'agent de réticulation sont mélangés ensemble pendant 30 minutes. La mixture est placée dans une chambre à vide afin d'éliminer toutes les bulles d'air susceptibles d'y être coincées. Le PDMS est ensuite mis dans un moule en aluminium, lui même placé dans une étuve à 60°C pendant une nuit. Le PDMS ainsi solidifié est démoulé et assemblé avec l'autre partie par simple pression ou avec de la colle. Afin de percer le micro-canal d'eau, une aiguille de 0.4 mm de diamètre extérieur non biseautée est utilisée. Elle permet d'enlever un micro cylindre de PDMS. Le micro-canal d'eau est perpendiculaire au milli-canal d'air et sa sortie se trouve au milieu du milli-canal d'air (Figure III - 2). Cette géométrie est utilisée dans les études faites par Bazylak et al. [7], Wu et Djilali [8] ou Colosqui et al. [76].

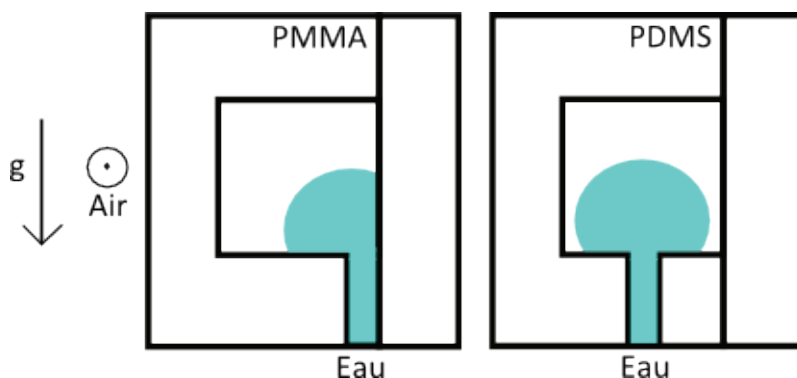


Figure III - 2 : Géométrie du micro-canal d'eau et du milli-canal d'air en PMMA et en PDMS.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

Cette configuration avec un micro-canal d'eau débouchant dans un milli-canal d'air est pertinente. En effet, il a été rapporté dans la partie bibliographique de ce travail (section 3.2 du chapitre) que plusieurs études ont montré l'existence de chemins préférentiels. L'eau qui traverse la GDL ne la perce qu'en un nombre limité de points.

1.2. Mesure de tension de surface

Afin de connaître précisément la mouillabilité des deux matériaux étudiés, des mesures d'angle statique de contact ont été effectuées. Une goutte d'eau est déposée sur la surface étudiée (Figure III - 3). Le Goniomètre Digidrop GBX permet ensuite la détermination de l'angle statique de contact formé par la goutte sur la surface. L'angle statique de contact dans le milli-canal d'air est $\theta = 39^\circ \pm 1^\circ$ pour du PMMA et $\theta = 103^\circ \pm 1^\circ$ pour du PDMS. Anderson et al. [7] ont décidé qu'un système serait considéré hydrophile lorsque l'angle de contact θ est compris entre 0° et $60-75^\circ$ ou hydrophobe lorsque θ est compris entre 180° et $105-120^\circ$. Sinon, le système est considéré comme mouillant de façon intermédiaire. La définition d'Anderson et al. indique que, dans notre cas, le PMMA est hydrophile et le PDMS est quasiment hydrophobe. Les mouillabilités de nos deux systèmes sont suffisamment éloignées pour que nous puissions considérer l'un hydrophile et l'autre hydrophobe.

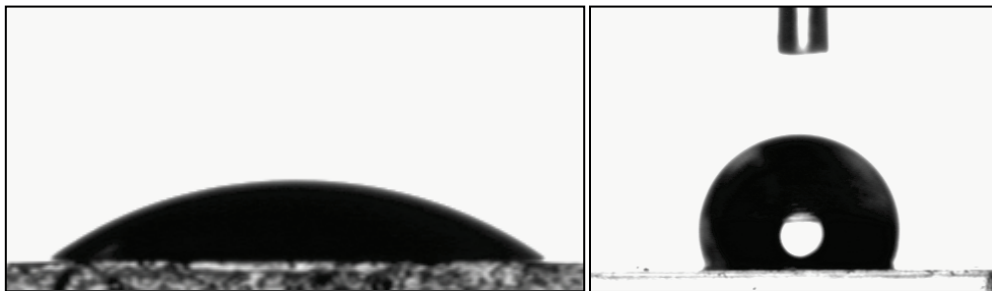


Figure III - 3 : Mouillabilité du PMMA à gauche et du PDMS à droite.

Les angles statiques de contact ont été utilisés par Concus et Finn [84] pour décrire l'énergie capillaire dans les coins d'une conduite. Leurs travaux sont décrits dans le chapitre I section 4.3. Cette condition de Concus et Finn est reproduite Figure III - 4 dans les conditions de géométrie et de mouillabilité de l'étude présentée ici. Les valeurs d'angles de contact sont représentées sur les axes x et y et la géométrie du coin étudié est prise en compte grâce au paramètre α . Dans notre configuration de géométrie et de mouillabilité, l'angle du coin est $2\alpha = 90^\circ$ et l'angle statique de contact est $\theta = 40^\circ$ pour le PMMA et $\theta = 103^\circ$ pour le PDMS. Pour les points se trouvant dans le rectangle, une solution de l'équation existe [84] et l'eau collera dans le coin du canal. Pour les points se trouvant dans la région bleue, aucune solution de l'équation n'existe et l'eau ne remplira pas le coin du canal. Pour les points se trouvant dans la région rouge, une solution peut exister, mais il n'est pas possible de prédire si l'eau remplira ou non le coin du canal. La géométrie en PDMS se trouve dans la région où l'eau remplira les coins du canal et celle en PMMA se trouve dans la région où l'eau ne remplira pas les coins du canal. A priori, l'eau s'écoulera dans les coins de la conduite en PDMS uniquement.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

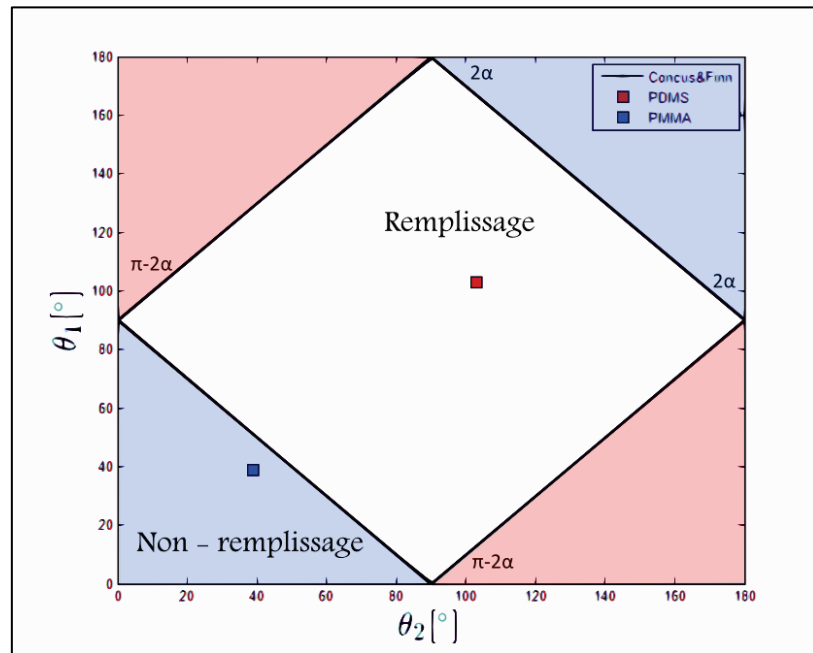
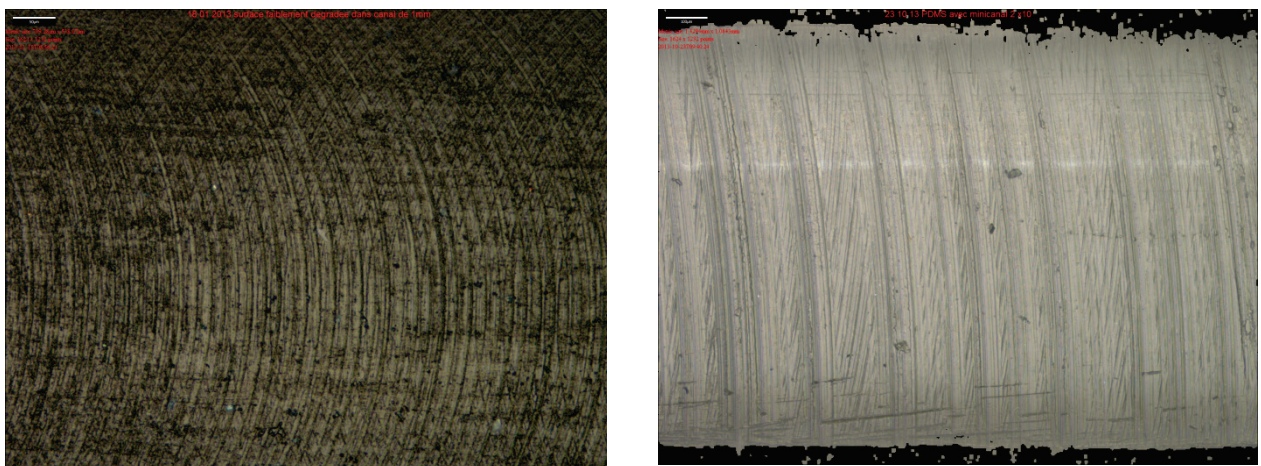


Figure III - 4 : Condition de Concus et Finn [84] pour les condition de géométrie et de mouillabilité de l'étude présentée dans ce document.

1.3. Mesure de rugosité

L'usinage du PMMA ou le moulage du PDMS entraînent la formation de rugosités sur les parois des canaux, voir Figure III - 5. Celles-ci peuvent devenir des sites préférentiels de formation de gouttes [74][75]. Des mesures de rugosité ont donc été effectuées grâce au profilomètre optique ALICONA. La hauteur moyenne des aspérités est déterminée avec la norme ISO 25178-2:2012. Elle est de $0.2 \mu\text{m} \pm 0.1 \mu\text{m}$ dans le milli-canal en PMMA et de $1.2 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$ dans celui en PDMS.

Comme indiqué dans la section 2.5 du chapitre I, les aspérités de surfaces peuvent également modifier la mouillabilité de celle-ci en la rendant, soit plus hydrophile, soit plus hydrophobe.



(a)

(b)

Figure III - 5 : Rugosités présentes dans le milli-canal (a) en PMMA (b) en PDMS.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

1.4. Choix des débits d'eau et d'air utilisés

Les débits d'eau et d'air utilisés dans ce chapitre sont résumés Tableau III - 1. Ces débits sont calculés de la même manière que dans le chapitre II section 2, à partir des densités de courant et des stoechiométries demandées à une pile à combustible PEM en fonctionnement ainsi qu'une surface active S_{act} égale à 0.6 cm^2 . La surface active est composée de la surface de GDL dans le milli-canal d'air $0.1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ ainsi que de la moitié de la largeur entre deux canaux, ce qui représente $0.05 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ de chaque côté du milli-canal d'air.

Densité de courant j [A/cm^2]	0.4 - 3
Stœchiométrie S [-]	2 - 10
Débit d'eau \dot{m}_{H_2O} [$\mu\text{L}/\text{min}$]	1.2 - 10.5
Débit d'air \dot{V}_{air} [cm^3/min]	13 - 64

Tableau III - 1 : Débits dans une pile à combustible PEM.

2. Configuration d'écoulements dans des canaux hydrophiles en PMMA

Cette partie présente les écoulements obtenus expérimentalement dans un micro-canal hydrophile en PMMA. Dans un premier temps, section 2.1, la formation de la première goutte dans un canal initialement sec est décrite. Puis 96 expériences ont été menées, en régime établi, dans les gammes de débits décrites précédemment (section 1.4) et reportées dans le Tableau III - 1. Un régime de bouchon est observable sur 49 tests, il est toujours accompagné d'un film fluide. Dans un deuxième temps, section 2.2, cette série de 49 tests est analysée. Des informations quantitatives en ressortent. Puis section 2.3 les 47 autres tests seront décrits.

2.1. Première goutte

La formation de la première goutte dans un canal initialement sec induit une forte augmentation de pression avant l'apparition de celle-ci. La Figure III - 6 présente cette évolution de la différence entre la pression dans la cavité d'eau et la pression atmosphérique. Pour ce test, le débit d'eau est de $5 \mu\text{L}/\text{min}$, le débit d'air est de $13 \text{ cm}^3/\text{min}$ et le milli-canal est initialement sec. Sur cette Figure III - 6, plusieurs périodes sont à distinguer :

- ① : De l'eau est injectée dans le système mais aucune goutte n'apparaît dans le milli-canal. La pression dans la cavité d'eau augmente car aucune goutte n'émerge. La pression dans le milli-canal d'air reste stable car le canal n'est pas obstrué. Cette forte augmentation de pression dans la cavité d'eau correspond à un stockage d'énergie mécanique. Lorsque la pression de percée est atteinte, une goutte commence à apparaître.
- ② : Après l'évacuation de la première goutte, de nombreux bouchons obstruent puis sont évacués successivement et rapidement du canal. La pression dans le circuit d'air présente de nombreux pics correspondant chacun à un encombrement du milli-canal par un bouchon (les

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

pics de pression ne dépassent pas 32 Pa car le capteur sature). La pression dans la cavité d'eau diminue progressivement jusqu'à se stabiliser autour de 140 Pa.

- ③ : L'écoulement est stabilisé. Des bouchons apparaissent les uns après les autres et obstruent le milli-canal d'air de façon assez régulière. Les variations de la pression de ± 15 Pa dans la cavité d'eau sont moins importantes, que l'augmentation de 330 Pa observée avant l'apparition de la première goutte.

Dans la section suivante, la dynamique de formation d'un bouchon lorsque l'écoulement est stabilisé est décrite plus précisément. Dans la suite de ce chapitre, tous les résultats présentés sont effectués en régime stable, c'est-à-dire lorsque la première goutte s'est formée, a été évacuée et que la pression dans la cavité d'eau s'est stabilisée autour d'une valeur seuil.

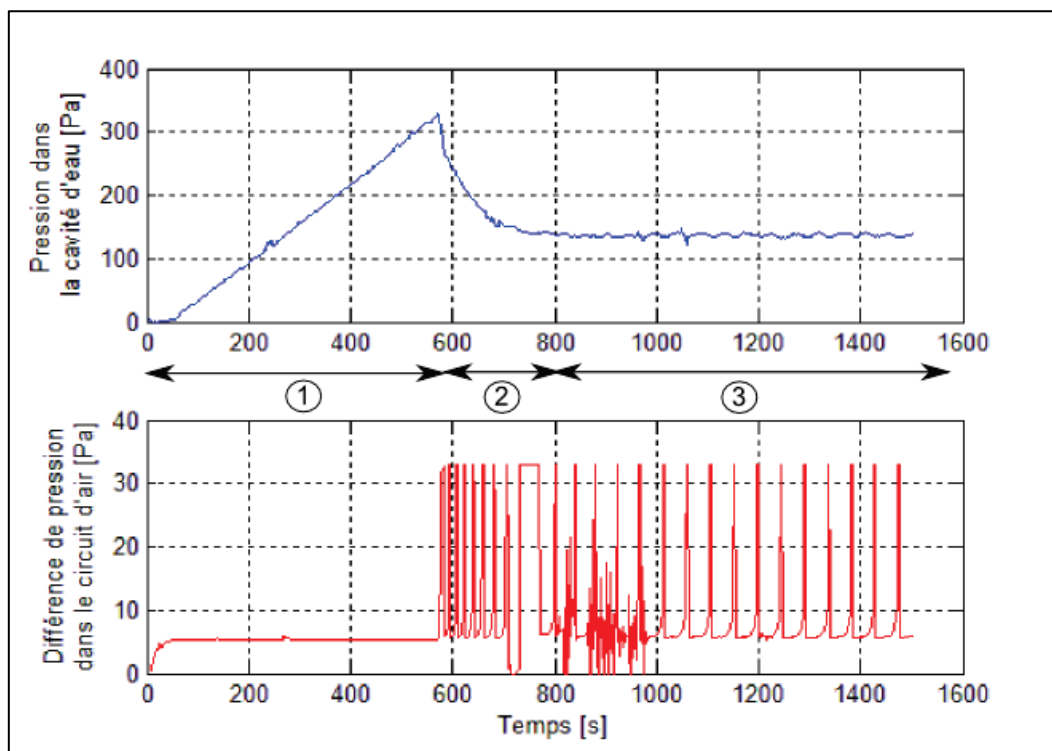


Figure III - 6 : Signaux de pression (dans la cavité d'eau au dessus et dans le milli-canal d'air en dessous). $\dot{m}_{H_2O} = 5 \mu\text{L}/\text{min}$, $\dot{V}_{air} = 13 \text{ cm}^3/\text{min}$ dans une configuration hydrophile lorsque le canal est initialement sec (PMMA).

2.2. Écoulements en bouchon et film

La Figure III - 7 présente une évolution typique de pression dans la cavité d'eau et dans le milli-canal d'air couplée aux images présentant la formation d'une goutte. Ces signaux de pressions tracés Figure III - 7 représentent la différence entre la pression dans la cavité d'eau et la pression atmosphérique et entre la pression dans le circuit d'air et la pression atmosphérique. Les signaux de pression et les images ont été enregistrés simultanément grâce au dispositif expérimental présenté précédemment. La dynamique de formation d'une goutte est périodique et peut être décrite comme suit :

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

- De ① à ③ : La pression dans la cavité d'eau augmente car de l'eau est injectée dans le système mais aucune goutte n'apparaît. Comme aucune goutte n'apparaît, la pression dans le milli-canal d'air reste constante.
- De ③ à ④ : Une goutte est en train de se former. La pression dans la cavité d'eau diminue à cause de la formation de cette goutte. Ce phénomène s'explique grâce à la loi de Laplace : $\Delta P = 2\gamma/R$.
- De ④ à ⑤ : La goutte devient suffisamment volumineuse pour bloquer entièrement le milli-canal d'air. La pression dans le milli-canal d'air augmente alors soudainement.
- De ⑤ à ⑥ : La différence de pression amont et aval de la goutte devient plus grande que la force capillaire qui garde la goutte dans le milli-canal. La goutte est alors évacuée et ΔP_{air} retrouve sa valeur initiale.

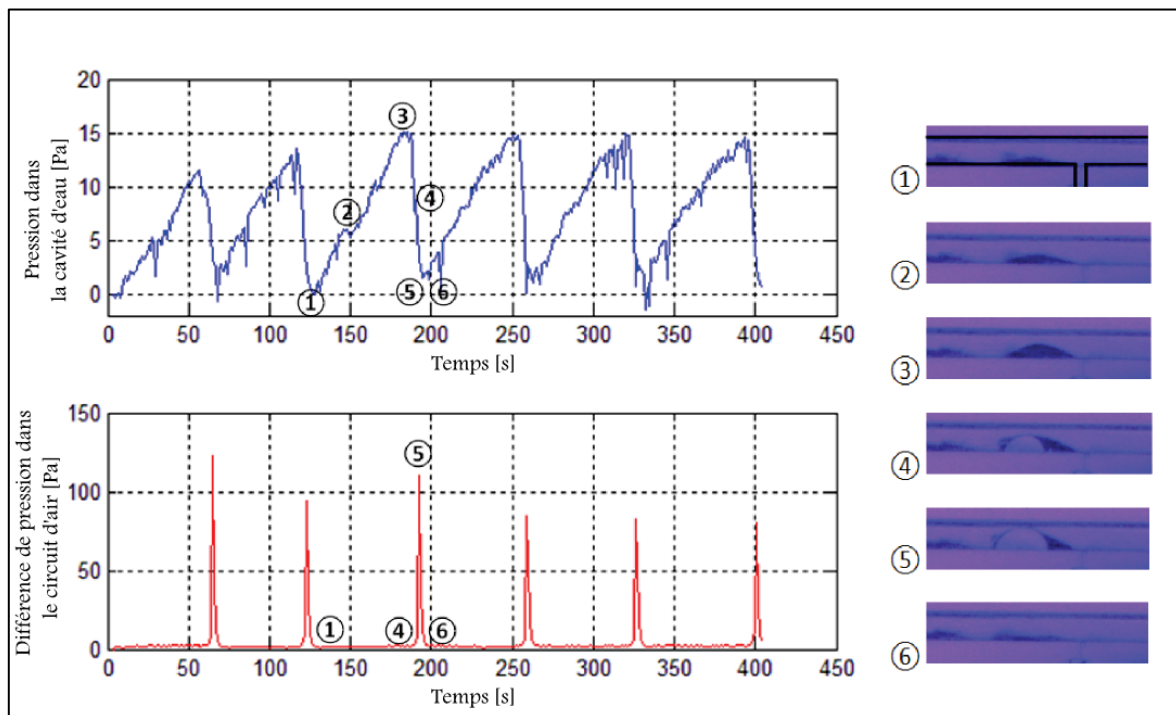


Figure III - 7 : Signaux de pression (dans la cavité d'eau au dessus et dans le milli-canal d'air en dessous) accompagnés d'images prises simultanément. $\dot{m}_{H_2O} = 1.17 \mu\text{L}/\text{min}$, $\dot{V}_{air} = 13 \text{ cm}^3/\text{min}$ dans une configuration hydrophile (PMMA / vue de coté).

Il est important de noter que toutes les gouttes, à l'exception de la première, ne se forment pas à la sortie du micro-canal mais plus loin dans le milli-canal d'air. La Figure III - 8 montre trois images du milli-canal d'air engorgé par une goutte allongée (ou un bouchon). Ces images 2D ne nous donnent pas d'information sur la formation de la goutte dans la profondeur du canal. Cependant, nous connaissons le temps de formation des gouttes et le volume d'eau poussé pendant cette période. Les images et la connaissance du volume poussé nous indiquent que la goutte envahit entièrement le canal avant d'être évacuée. Il s'agit donc bien d'un bouchon. Ces images présentées Figure III - 8 sont prises juste avant l'évacuation du bouchon. Plusieurs lieux de formation des gouttes ont été observés

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

de façon aléatoire entre la sortie du micro-canal d'eau et la sortie du milli-canal d'air. Ce lieu de formation des gouttes peut changer d'une expérience à l'autre même si les mêmes débits d'eau et d'air sont utilisés. Comme il a été observé par Cheah et al. [74][75], d'un jour sur l'autre, il y a des différences de résultats. Ce lieu est probablement dû aux défauts de surface présents dans le milli-canal. Dunbar et Masel [97] ont également fait l'hypothèse que les gouttes d'eau liquide se déplacent d'un défaut de surface à l'autre dans le canal.

Sur la Figure III - 8, un film liquide formé entre la sortie du micro-canal et le lieu de formation de la goutte est observable. Durant toute la campagne de tests, un film liquide est présent dans le milli-canal d'air. Ce film s'étend sur toute la paroi basse du canal, il n'est pas uniquement présent dans les coins. Cette observation n'est donc pas en désaccord avec la condition de Concus et Finn décrite section 1.2. Ce film liquide était également présent dans les expériences menées par Cheah et al. [74][75]. C'est pourquoi, dans cette étude, le régime d'écoulement observé est une combinaison d'un écoulement en bouchon et d'un écoulement en film. Par la suite, nous l'appellerons écoulement en "film et bouchon".

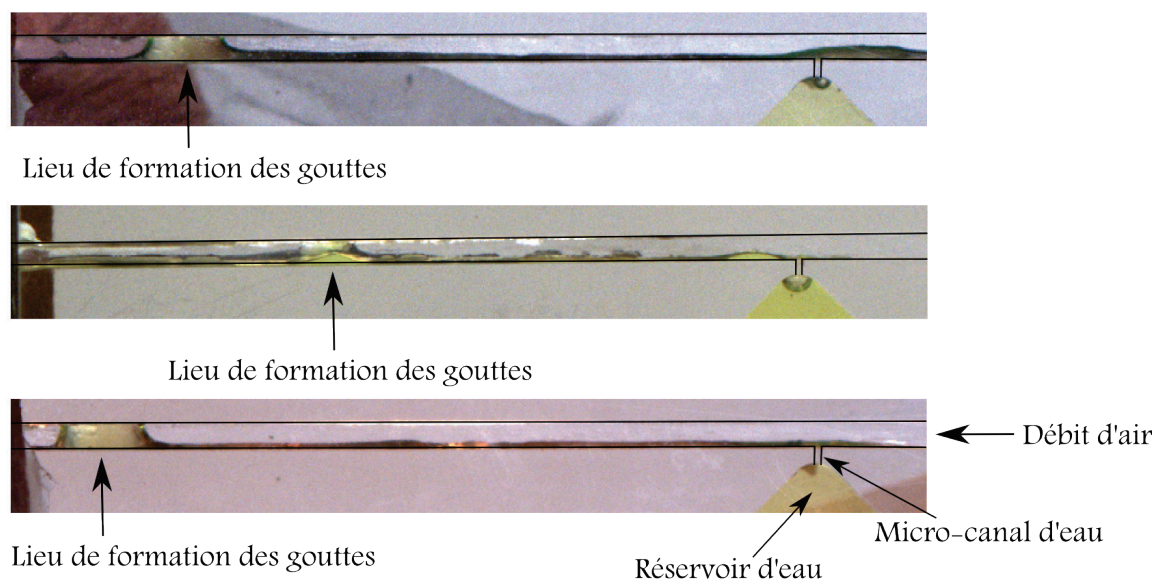


Figure III - 8 : Plusieurs lieux de formation de goutte pour différents débits d'eau et d'air. Ces images sont prises juste avant l'évacuation du bouchon dans la configuration hydrophile (PMMA / vue de côté).

La pression le long du milli-canal d'air lorsqu'un film est présent, c'est-à-dire entre deux pics de pression (Figure III - 7), a été comparée à la pression mesurée dans un canal sec. Ces pertes de charges sont tracées Figure III - 9 pour plusieurs débits d'eau. On observe bien que plus le débit d'air augmente plus la pression dans le canal augmente. Cependant, quel que soit le débit d'eau, ces pressions sont très proches de celles d'un canal sec. Cette observation indique que la présence d'un film le long de la paroi a un impact limité sur le signal de pression dans le milli-canal d'air.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

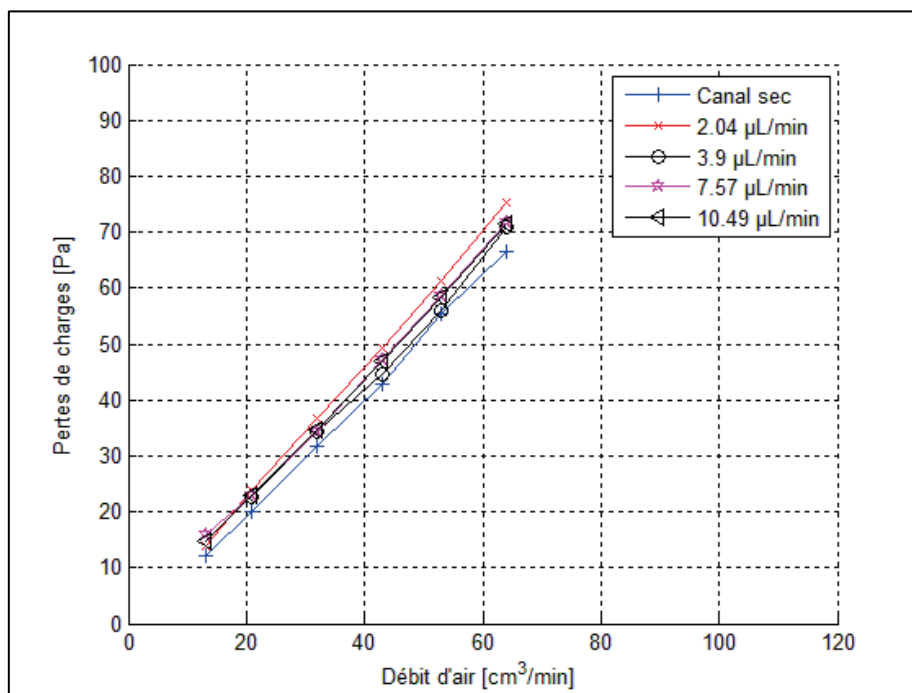


Figure III - 9 : Pertes de charges dues à la présence d'un film le long du canal de distribution des gaz pour plusieurs débits d'eau.

Sur le signal de pression d'air tracé Figure III - 7, chaque pic correspond à la formation d'une goutte. Ainsi, le temps entre chaque pic, qui correspond au temps de formation d'une goutte, peut être déterminé.

Figure III - 10 présente l'évolution du temps moyen de formation des gouttes pour différents débits d'eau et d'air. Deux régions se distinguent. La région B correspond à un débit d'eau supérieur à 5 µL/min. Le temps de formation moyen des gouttes semble avoir une très faible dépendance à la fois au débit d'eau mais aussi au débit d'air. Pour un débit d'eau inférieur à 5 µL/min, le temps moyen de formation des gouttes augmente significativement lorsque le débit d'eau diminue. Cependant, il ne semble pas y avoir d'influence significative du débit d'air sur le temps de formation moyen des gouttes. Une conclusion similaire a été mise en évidence dans le travail de Colosqui et al. [76], dans lequel il est observé que les forces de cisaillement du débit d'air jouent un rôle mineur dans la formation des gouttes ou des bouchons. Sur la Figure III - 10, une courbe de tendance en k/x est tracée. Elle représente l'évolution du temps moyen de formation des gouttes pour un volume de goutte constant de 2 µL quel que soit le débit d'eau. L'ajustement de cette courbe avec les données expérimentales est acceptable. Ainsi, le volume moyen éjecté dans une goutte d'eau est relativement constant et peu dépendant du débit d'eau.

Dans la région B, la dynamique des gouttes est clairement périodique et la dispersion autour de la valeur moyenne est faible. Dans la région A, la dispersion autour de la valeur moyenne est plus importante. La Figure III - 11 montre deux densités de probabilités normalisées pour des temps de formation de gouttes obtenues dans les régions A et B. Pour tracer ces histogrammes, des statistiques ont été faites sur 100 à 500 gouttes. Dans la région A, où le temps de formation est lent, un test dure environ 6h. La Figure III - 11 indique que le temps de formation des gouttes est

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

globalement constant pour des hauts débits d'eau (région B) alors qu'il est plus variable pour des faibles débits d'eau (région A). Dans la région A, le processus de formation des gouttes est plus lent et donc plus dépendant des imperfections de surface. Les gouttes coalescent plus facilement avec le film liquide toujours présent.

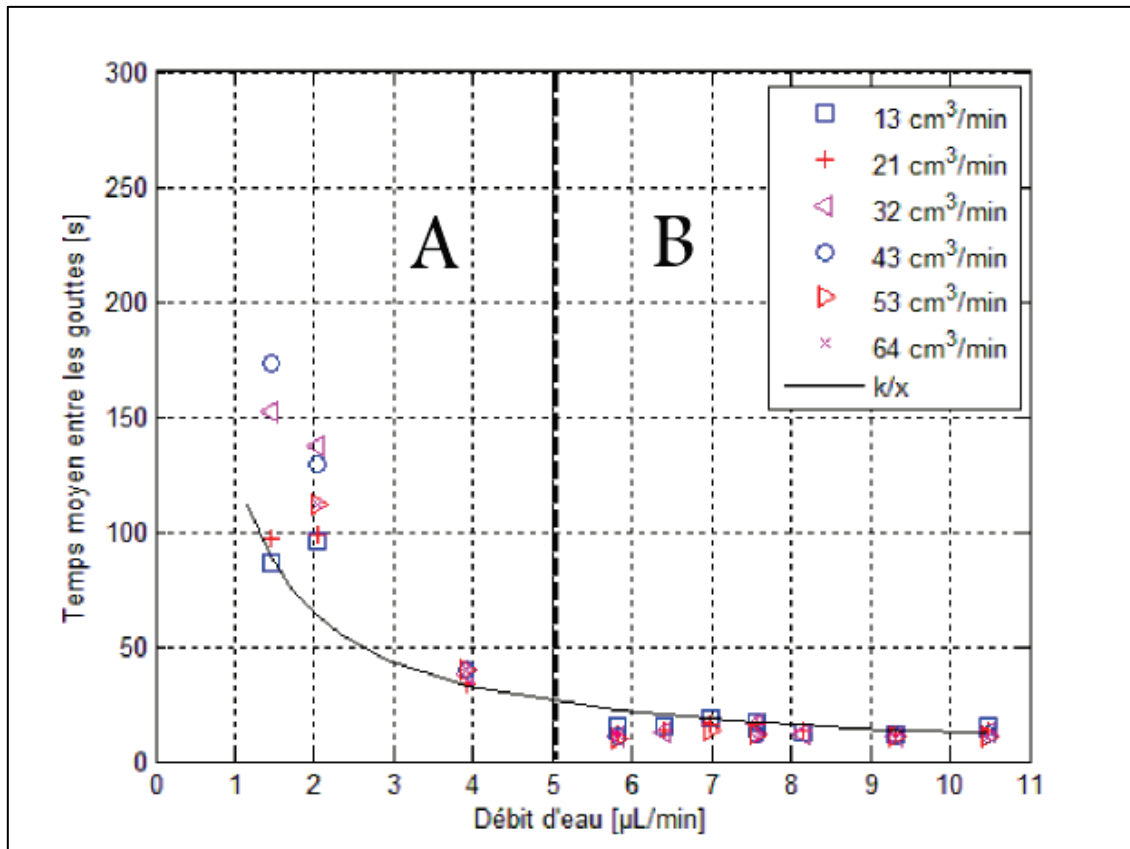


Figure III - 10 : Evolution du temps de formation des gouttes pour différents débits d'eau et d'air dans la configuration hydrophile (PMMA)

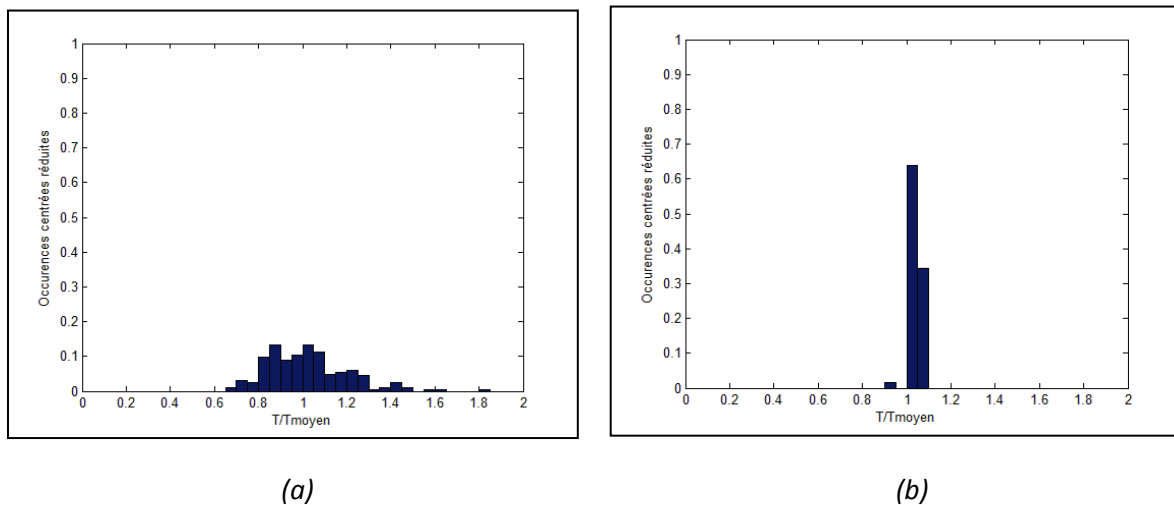


Figure III - 11 : Densité de probabilité normalisée pour le temps de formation de goutte obtenu à faible débit d'eau (a) et à fort débit d'eau (b).

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

Wu et Djilali [8] ont montré que la fréquence de formation des gouttes est linéairement dépendante du débit d'air. La Figure III - 12 présente nos résultats comparés aux travaux de Wu et Djilali. La Figure III - 12 (a) est extraite de leurs travaux [8] et le rectangle rouge montre les gammes de débit d'eau et d'air représentatifs d'une application de pile à combustible PEM. Pour les gammes de débits que nous avons explorés, la Figure III - 12 (b) montre que, dans certains cas seulement, la fréquence de formation des gouttes augmente faiblement avec le débit d'air, contrairement à ce qui est observé pour des débits plus grands. Cette comparaison montre bien que les travaux menés par Wu et Djilali [8] avec des débits bien supérieurs à ceux utilisés dans les piles ne peuvent pas être extrapolés pour de faibles débits.

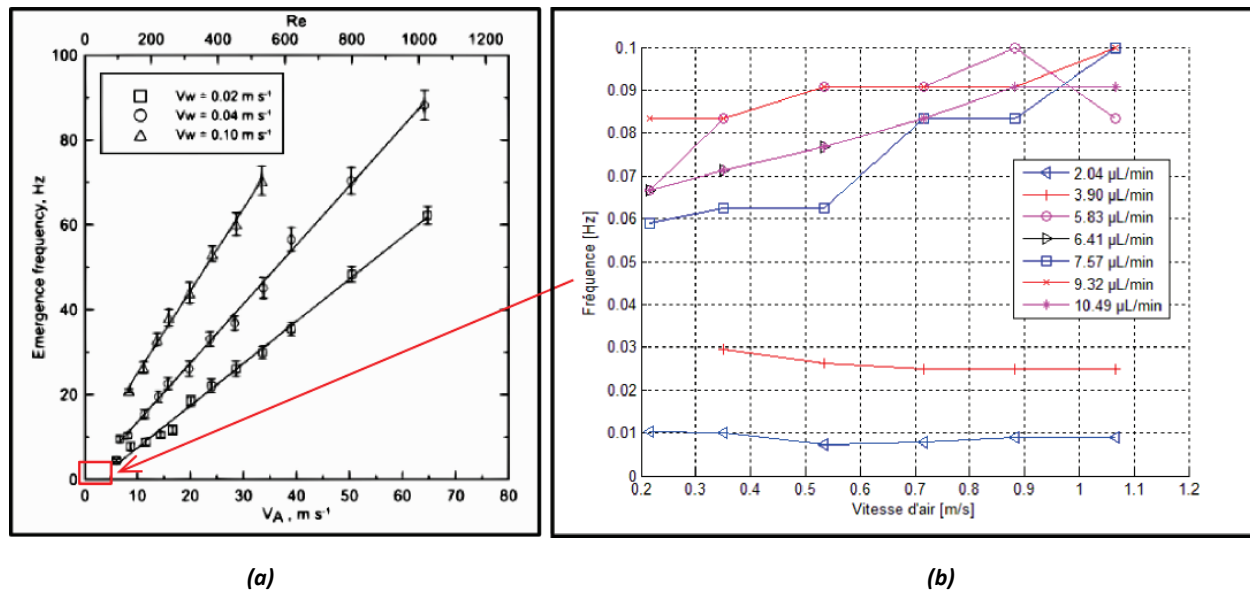


Figure III - 12 : Evolution de la fréquence moyenne de formation des gouttes en fonction du débit d'air et pour plusieurs débits d'eau. (a) extrait du travail de Wu et Djilali [8], (b) le travail présenté dans cette thèse.

2.3. Autres écoulements

Les Figure III - 10, Figure III - 11 et Figure III - 12 ont été tracées uniquement avec les données des tests présentant une série de gouttes se formant seule sur un côté d'une paroi du milli-canal d'air, formant ensuite un bouchon poussé par l'air. Pour les débits explorés dans cette étude, une large gamme d'écoulement a été obtenue. Comme expliqué précédemment, le lieu de formation des bouchons n'est pas toujours à la même place dans le milli-canal d'air. Le bouchon est également lié à un film liquide allant jusqu'au micro-canal.

Le premier bouchon qui se détache laisse un film liquide sur la paroi basse du milli-canal mais peut également laisser un film sur la paroi haute. Dans ce cas, le bouchon suivant peut être formé par coalescence entre la goutte se formant en bas et le film sur la paroi haute comme schématisé Figure III - 13. Le film liquide haut est un site préférentiel de formation des gouttes.

Comme dans la configuration hydrophile un film liquide est toujours présent sur la paroi basse du milli-canal, d'autres configurations d'écoulement observées sont : la formation simultanée de deux gouttes le long du film liquide ou la formation l'une après l'autre de deux gouttes à différents

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

endroits le long du film. Ces configurations sont schématisées Figure III - 14. Lorsque le film liquide est présent le long du milli-canal d'air, de la sortie du micro-canal d'eau jusqu'à la sortie du milli-canal, la goutte peut se former à la sortie du milli-canal. Cette configuration est schématisée Figure III - 15. Dans ce cas, aucune goutte ne se forme dans le canal. La goutte formée à la sortie se détache lorsque le poids de la goutte devient supérieur aux forces capillaires. Dans toutes ces configurations qui représentent environ la moitié des tests effectués, aucune information quantitative ne peut être extraite.

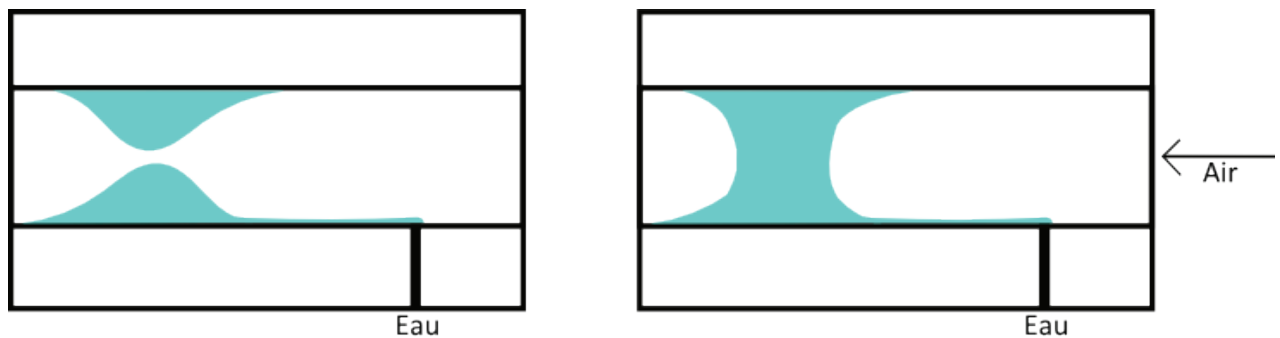


Figure III - 13 : Séquence de coalescence entre une goutte se formant sur la paroi base et un film liquide présent sur la paroi haute.

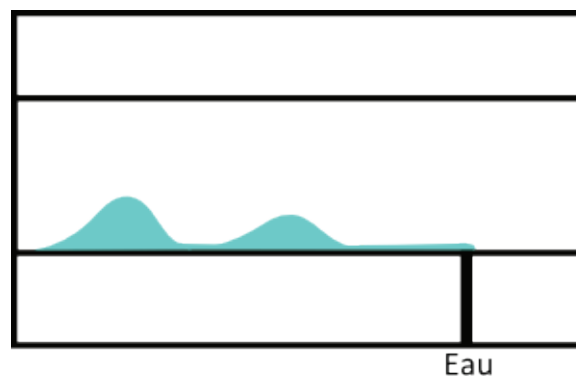


Figure III - 14 : Formation de deux gouttes à différents endroits du milli-canal d'air.

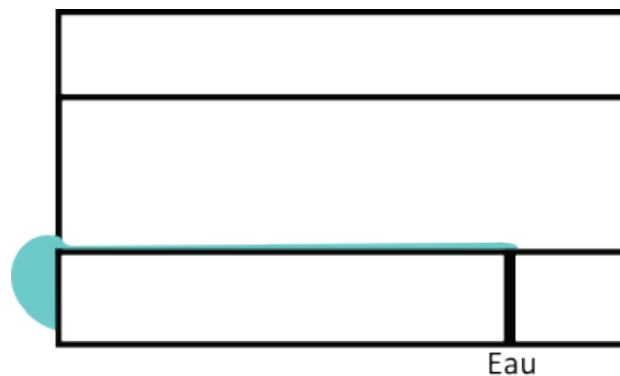


Figure III - 15 : Formation d'une goutte à la sortie du milli-canal.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

2.4. Conclusion pour la configuration hydrophile

Dans cette étude, de nombreux tests ont été menés avec une gamme de débits d'eau et d'air représentative des applications piles à combustibles PEM dans une configuration de parois des milli-canaux hydrophiles. Cette étude montre qu'il n'est pas possible, ni pertinent de cartographier des écoulements comme l'ont fait Lu et al. [10]. En effet, la distinction entre écoulement en bouchon ou écoulement en film n'est pas claire. Ces deux régimes d'écoulement coexistent constamment. De plus, si un régime de bouchon prédomine pour un test donné, dans certaines conditions opératoires, ce régime est très instable et difficilement reproductible. L'obtention de données quantitatives, basées sur les observations de bouchon et/ou sur les signaux de pression, est possible uniquement lorsqu'un régime clairement défini de bouchon domine.

3. Configuration d'écoulements dans les canaux hydrophobes en PDMS

Contrairement à ce qui a été décrit dans la littérature, très majoritairement à fort débit d'eau [10][4][11][8], dans une configuration hydrophobe et avec des débits d'eau et d'air représentatifs d'une application pile à combustible comme ceux présentés dans ces travaux de thèse, il n'est pas possible d'obtenir des résultats quantitatifs. En effet, les configurations d'écoulements ne sont pas stables. Deux configurations d'écoulements peuvent être observées pour deux expériences successives dans des conditions expérimentales similaires, les mêmes débits d'eau et d'air sont utilisés avec des conditions initiales identiques concernant le séchage du canal. Au cours d'un test, il est également possible que le régime d'écoulement évolue. Comme dans les travaux de Cheah et al. [74][75], il y a des fluctuations d'un jour sur l'autre.

Cette instabilité d'écoulement diphasique peut s'expliquer par les gouttes résiduelles laissées sur les parois du milli-canal et les films résiduels laissés dans les coins du milli-canal par la première goutte lors de son évacuation. La Figure III - 16 montre ces gouttes et ces films résiduels. Comme le prédit l'analyse de Concus et Finn [84][85], la première goutte va remplir le coin du milli-canal et laisser un film derrière elle.

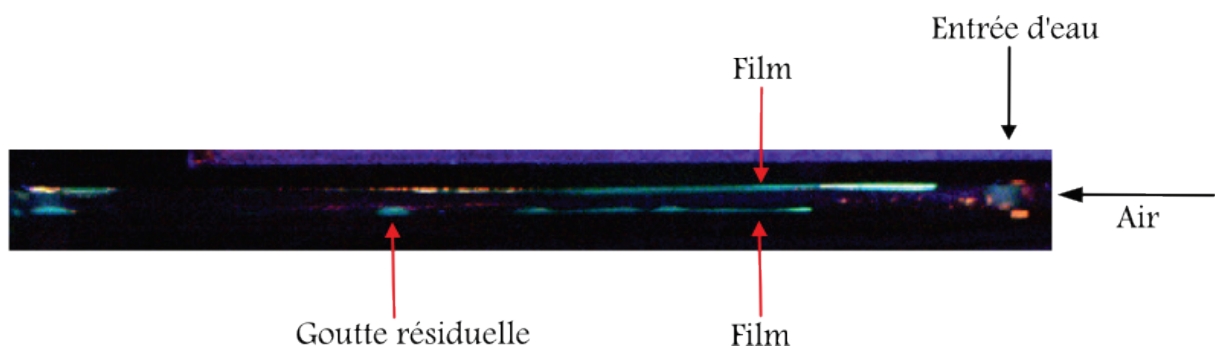


Figure III - 16 : Gouttes et films résiduels laissés par la première goutte. Configuration hydrophobe (PDMS / vue de dessus).

La Figure III - 17 montre une séquence fréquemment observée de formation de la première goutte dans le canal d'air. Les différentes étapes sont les suivantes :

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

- De ① à ② : Comme de l'eau est injectée dans la cavité mais qu'aucune goutte n'apparaît, la pression dans la cavité d'eau augmente et la pression dans le milli-canal d'air reste constante. Lorsque la pression dans la cavité d'eau devient suffisamment grande pour surmonter la pression capillaire, un bouchon se forme. La pression d'air augmente soudainement car le bouchon bloque rapidement le canal.
- De ② à ③ : La pression d'eau décroît car le bouchon grossit.
- De ③ à ④ : Le premier bouchon est évacué et laisse un film liquide continu dans les coins du milli-canal. Comme de l'eau est toujours injectée et que la pression dans la cavité d'eau reste constante, cela indique que l'eau suit le film liquide de la sortie du micro-canal à la sortie du milli-canal grâce aux effets capillaires le long du film liquide. Comme aucune autre goutte ne bloque le milli-canal d'air, la pression reste constante.

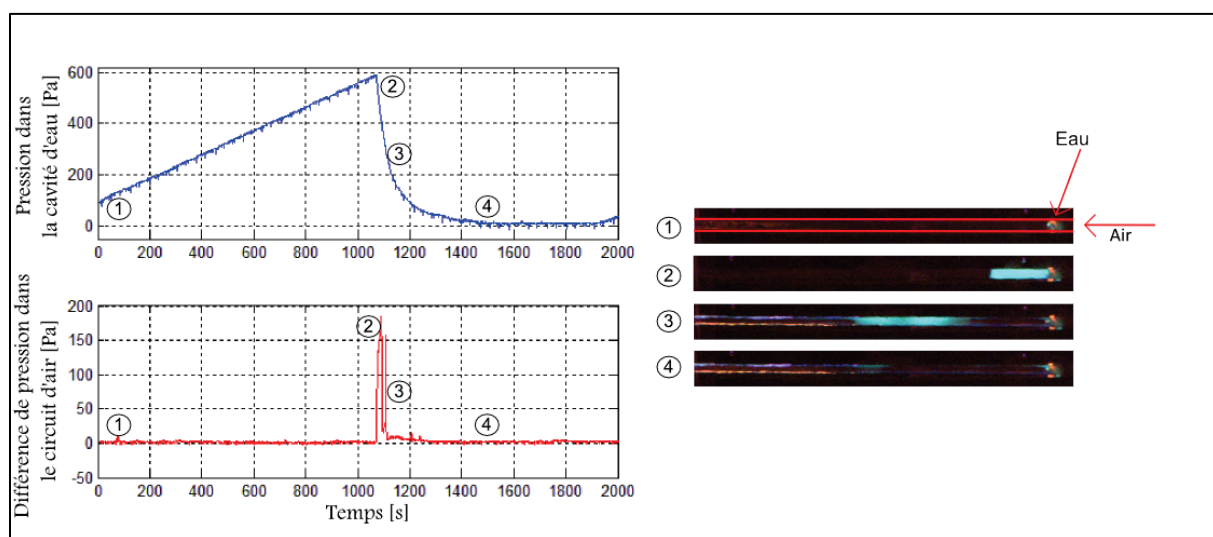


Figure III - 17 : Séquence présentant la formation de la première goutte dans une configuration hydrophobe (PDMS / vue de dessus).

Les films liquides, ou des gouttes résiduelles laissées par la première goutte, ne sont pas séchés par l'air. En effet, dans une configuration de pile à combustible PEM, le débit d'air n'est pas suffisamment grand. Dans [11], comme les vitesses d'air sont grandes, les gouttes résiduelles sont séchées et cela permet aux auteurs d'obtenir des données quantitatives sur la fréquence de formation des gouttes dans des conditions stables. Comme il a été évoqué par [8] et [76], les gouttes résiduelles sont des facteurs d'instabilité pour les écoulements.

Les évolutions d'écoulement au cours d'un même test peuvent être dues à un changement de fréquence de formation des gouttes et/ou un changement de lieu de formation des gouttes. Dans le test présenté Figure III - 18 et Figure III - 19, les deux facteurs sont présents. Dans un premier temps, la période de formation des gouttes est stable à 63 secondes avec un lieu de formation proche de la sortie du micro-canal. La Figure III - 19 montre la fonction de densité de probabilité normalisée centrée autour de 63 secondes et 23 secondes. Cette figure montre que le mode de formation des gouttes est bien prononcé et centré autour d'une valeur moyenne qui a changé au cours du test. Ce test montre clairement que le film liquide présent dans les coins du milli-canal est à l'origine de la nature instable de l'écoulement.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

Plus de 50 tests ont été effectués afin d'explorer la gamme de débits d'air et d'eau présentée Tableau III - 1. La nature instable des écoulements diphasiques dans une configuration hydrophobe avec des débits d'eau et d'air typiques d'une application pile à combustible nous empêche d'obtenir des résultats quantitatifs.

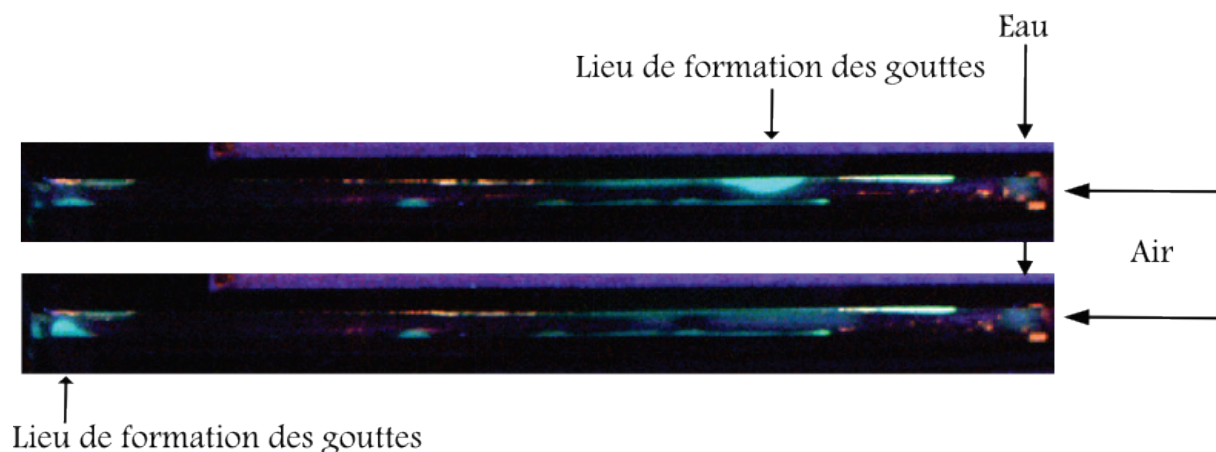


Figure III - 18 : Deux lieux de formation de gouttes observés durant un même test dans une configuration hydrophobe (PDMS / vue de dessus). L'image du dessus montre le premier lieu de formation des gouttes avec une période de formation des gouttes de 63 secondes. L'image du dessous montre le deuxième lieu de formation des gouttes avec une période de formation des gouttes de 21 secondes.

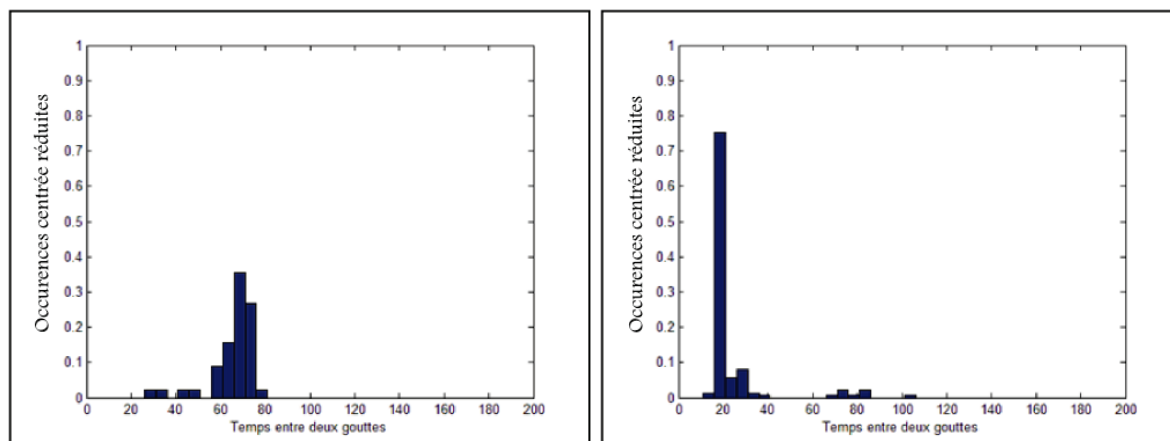


Figure III - 19 : Densités de probabilités normalisées présentant le temps de formation des gouttes du test présenté sur la Figure III - 18, deux modes de formation pour un même test en configuration hydrophobe (PDMS).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, les effets de la mouillabilité des parois du canal de distribution des gaz sur l'écoulement diphasique sont présentés pour des débits d'eau et d'air rencontrés dans les applications pile à combustible. Deux montages expérimentaux avec différentes mouillabilités ont été testés : l'un en PMMA est hydrophile, l'autre en PDMS est hydrophobe.

Chapitre III : Configuration des écoulements d'eau dans les canaux de distribution des gaz

Dans la configuration hydrophile, environ 50% des tests présentent une configuration d'écoulement mixte en film et bouchon. Un film liquide laissé par la première goutte lors de son évacuation est continuellement présent lors des tests. Cependant, des gouttes se forment distinctement et le temps de formation des gouttes est mesuré en fonction des débits d'eau et d'air. Ces résultats montrent que le temps de formation des gouttes est indépendant du débit d'air. Le temps de formation des gouttes diminue lorsque le débit d'eau augmente et le volume contenu dans une goutte ou un bouchon est relativement constant quel que soit le débit d'eau. Pour de faibles débits d'eau, plusieurs configurations d'écoulements ont été observées : coalescence entre le film liquide présent sur la paroi haute du milli-canal et la goutte en formation, formation de deux gouttes à différents endroits du milli-canal ou formation des gouttes directement à la sortie du milli-canal. La distinction entre écoulement en film uniquement et écoulement en bouchon uniquement s'avère très difficile car ces écoulements coexistent.

Dans la configuration hydrophobe, les films liquides dans les coins du milli-canal et les gouttes résiduelles, tous deux laissés par la première goutte lors de son évacuation, sont un facteur d'instabilité de l'écoulement. De plus, d'un jour sur l'autre, des fluctuations sont présentes comme l'ont également observé Cheah et al. [74][75]. En effet, l'écoulement peut évoluer durant un même test.

Les expériences menées lors de cette étude montrent que, même avec des surfaces de mouillabilité très différentes, aucune distinction claire ne peut être faite. Dans la configuration hydrophile, comme dans la configuration hydrophobe, à partir d'un milli-canal sec, la première goutte laisse un film liquide dans les coins et/ou sur la paroi du canal. Le film liquide qui se trouve tout le long du canal rend l'écoulement instable. Ce chapitre montre pourquoi les effets de la mouillabilité des parois du canal de distribution des gaz dans une pile à combustible sont si troubles dans la littérature.

Pour des débits d'eau et d'air représentatifs d'application pile à combustible, il est très difficile de cartographier les écoulements comme l'ont fait [10][4][11][8]. La limite claire entre les écoulements en bouchons et en gouttes, ou en gouttes et en films ne semble pas pleinement justifiée.

Afin de s'affranchir de ces problèmes de paroi, un nouveau dispositif expérimental centré sur le transport éruptif est développé.

Chapitre IV

Transport éruptif à la sortie d'un pore

Sommaire

1.	Dispositif expérimental	79
1.1.	Appareils de mesures et synchronisation	80
1.2.	Formation d'une goutte	80
2.	Etapas de formation des gouttes	81
3.	Modélisation du transport éruptif	84
3.1.	Principe Fondamental de la Dynamique	85
3.2.	Equations mises en jeu	86
3.2.1.	Loi de Laplace	86
3.2.2.	Loi de compressibilité.....	86
3.2.3.	Pertes de charge.....	87
3.2.4.	Fonction géométrique	90
3.2.5.	Système d'équations	90
3.3.	Méthodes de résolution	91
3.3.1.	Conditions initiales	91
3.3.1.	Pas de temps	91
3.3.2.	Méthode du point fixe.....	93
3.3.3.	Méthode de Riccati	93
3.3.3.1.	Résolution de l'équation de Riccati	94
3.3.3.2.	Résolution numérique d'équations différentielles.....	95
3.3.4.	Comparaison des méthodes : Point Fixe et Riccati	97
4.	Détermination des paramètres du modèle	98
4.1.	Coefficient de compressibilité A.....	98
4.2.	Conditions initiales : le rayon de courbure initial $R_{drop}(0)$	99
4.3.	Choix du modèle de pertes de charges K	100
4.4.	Condition de détachement.....	102

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

5.	Résultats numériques.....	103
5.1.	Méthode de détermination de la valeur du coefficient de pertes de charges optimale K.	103
5.2.	Comparaison des résultats expérimentaux et numériques	104
5.3.	Détachement de plusieurs gouttes successivement.....	109
5.4.	Inertie du système.....	112
6.	Conclusion	113

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

Dans une pile à combustible PEM, l'eau produite par la réaction électro chimique au niveau des sites catalytiques traverse la GDL afin d'être évacuée. Il a été montré dans le chapitre II que l'eau liquide qui traverse la GDL, forme des gouttes dans le milli-canal de distribution des gaz. Malgré un débit d'eau constant à l'entrée de la GDL, les gouttes se forment de manière éruptive dans le milli-canal.

Afin de décrire ce phénomène de transport éruptif, un modèle numérique est proposé. La GDL qui est un milieu composé de multitudes de pores, est simplifiée en un pore "représentatif", incarné par un capillaire. Dans ce chapitre, quatre équations sont mises en avant afin de reproduire le transport éruptif à la sortie d'un capillaire.

Dans un premier temps, le dispositif expérimental est décrit. Les différentes étapes de formation des gouttes à la sortie d'un capillaire sont ensuite présentées. Elles permettent d'expliquer le choix des équations prises en compte dans le modèle. Ces quatre équations sont ensuite présentées et différentes méthodes de résolution du modèle sont proposées. Puis, les quatre paramètres nécessaires au calcul sont décrits et déterminés afin que le modèle numérique reproduise fidèlement les résultats expérimentaux.

1. Dispositif expérimental

La Figure IV- 1 est un schéma des deux éléments pris en compte dans cette étude : d'un coté, le système composé d'une seringue, des tubes de connections, du capteur de pression et de l'aiguille biseautée et de l'autre la goutte. La valeur mesurée par le capteur est nommée "pression du système" P_{syst} . Dans le modèle proposé dans ce chapitre, la relation entre la pression dans le système P_{syst} et la pression dans la goutte P_{drop} sera explicitée.

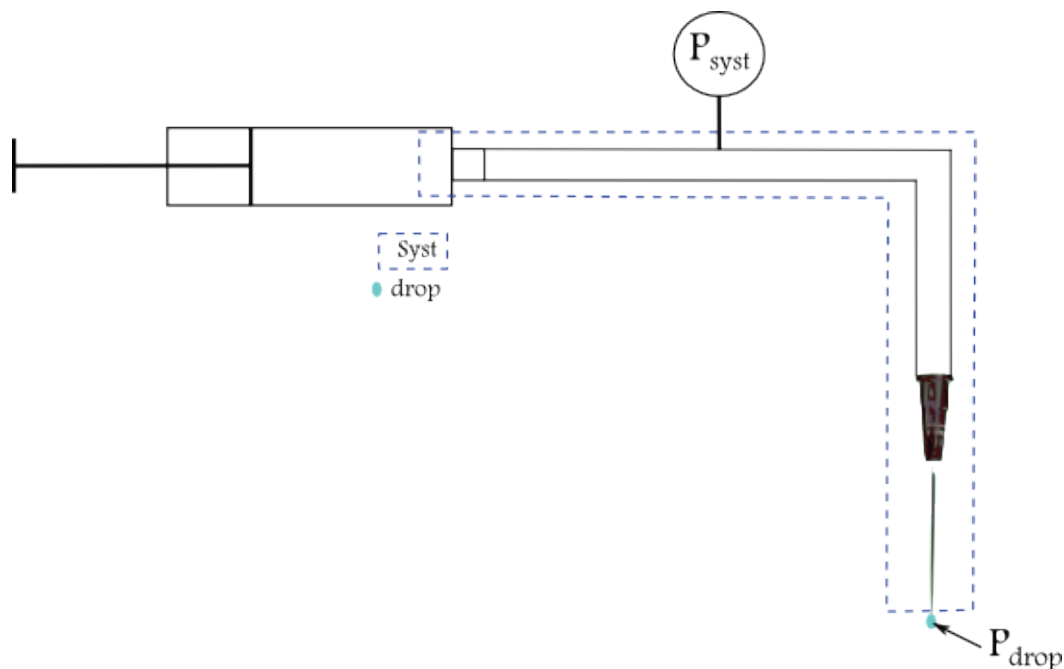


Figure IV- 1 : Schéma des deux éléments pris en compte dans cette étude.

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

1.1. Appareils de mesures et synchronisation

Le dispositif expérimental est similaire à celui présenté dans le chapitre précédent. La Figure IV- 2 représente de façon schématique les appareils de mesures de ce dispositif expérimental. L'eau, qui est le produit de la réaction du côté cathodique de la pile est poussée par un pousse seringue dans le système. Un capteur de pression différentielle est placé après le pousse seringue afin d'obtenir un signal de pression dans le circuit d'eau. Les bulles d'air sont soigneusement retirées du circuit d'eau. Une caméra (Prosilica GE, Allied Vision Technologie) permet l'acquisition d'images qui seront synchronisées avec le signal de pression grâce à un logiciel d'acquisition. La résolution de la caméra Prosilica GE est 200 x 360 pixels. Dans ce chapitre, les signaux de pression et les images sont enregistrés avec une fréquence de 10 Hz. Un colorant fluorescent est également ajouté à de l'eau distillée pour une meilleure visualisation des gouttes d'eau et une lampe ultraviolette est utilisée pour que le contraste soit maximisé.

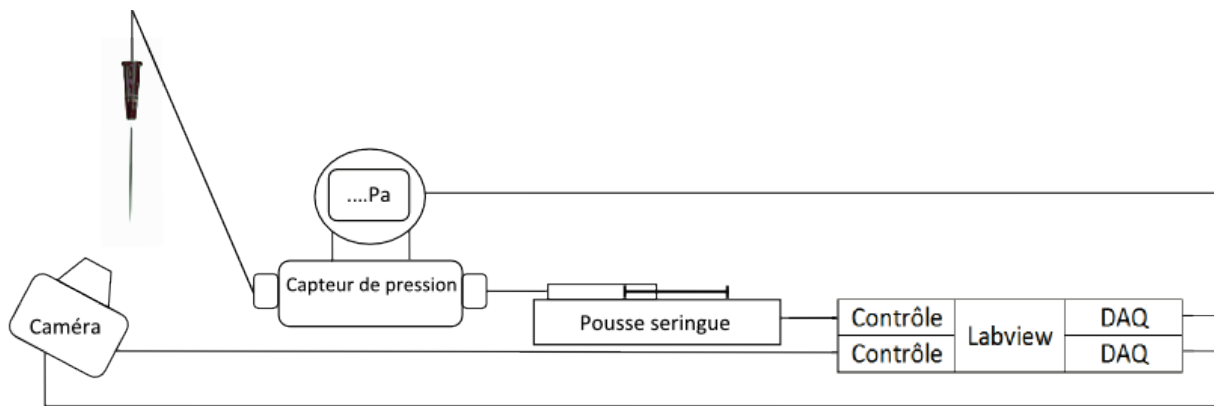


Figure IV- 2 : Schéma des appareils de mesures du dispositif expérimental.

1.2. Formation d'une goutte

Dans le schéma du dispositif expérimental représenté Figure IV- 2, les aiguilles biseautée sont soigneusement positionnées perpendiculairement au sol. Elles ont pour diamètre extérieur 0.42, 0.52, 0.66 mm \pm 0.02 mm et pour rayon intérieur 0.1, 0.165, 0.2 mm \pm 0.02 mm. Le détachement des gouttes est contrôlé par la loi de Tate (équation 4.0). Lorsque le poids de la goutte devient supérieur aux forces capillaires qui maintiennent la goutte dans l'aiguille, la goutte se détache.

$$V_{drop} \rho g = \gamma_{LG} k_{Tate} R_t \quad 4.0$$

Avec

- V_{drop} : volume de la goutte [m³]
- ρ : masse volumique de l'eau [kg/m³]
- g : accélération de pesanteur [m/s²]
- γ_{LG} : tension de surface eau/air [mN/m]
- k_{tate} : constante de Tate [-]
- R_t : rayon du tube [m]

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

Les images enregistrées sont analysées avec une technique de binarisation d'image afin de déterminer le rayon des gouttes. La Figure IV- 3 montre deux images de goutte avec le cercle correspondant, approximant la forme de la goutte. Ces cercles permettent de connaître le rayon de la goutte sur chaque image lorsque la goutte est en formation. Si aucune goutte ne se forme ou que cette dernière est trop petite, aucun rayon ne peut être déterminé. Le diamètre extérieur de l'aiguille est utilisé comme échelle sur chaque image. La précision de la mesure est au pixel près, soit environ 20 μm près.

Le diamètre extérieur de l'aiguille est utilisé comme échelle sur chaque image. Une imprécision de 2 pixels, soit 7%, lors de la détermination de l'échelle entraîne une imprécision du rayon de la goutte de 7 % soit 0.09 mm. Cette imprécision du rayon entraîne une imprécision du volume de la goutte de 24% soit 1,5 μL . Le post traitement des images permet d'obtenir le rayon des gouttes ainsi que la pression à l'intérieur de celles-ci grâce à la loi de Laplace.

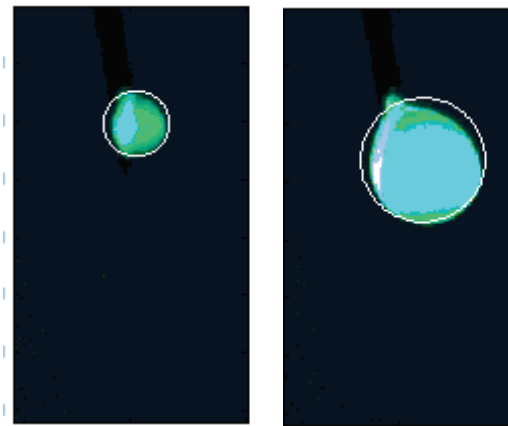


Figure IV- 3 : Images d'une goutte en formation post traitées.

2. Etapes de formation des gouttes

La formation des gouttes peut être décomposée en trois principales étapes. Ce phénomène est périodique et stable dans le temps. La Figure IV- 4 présente schématiquement ces différentes étapes. La Figure IV- 5 présente l'évolution temporelle du signal de pression dans la cavité d'eau ainsi que le rayon des gouttes obtenu grâce au post traitement décrit section 1.2. Le débit d'eau appliqué pour le test présenté Figure IV- 5 est de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et le rayon intérieur de l'aiguille est 0.1 mm.

- Etape ① : Le rayon de courbure de la goutte, en formation à la sortie de l'aiguille, est supérieur au rayon du tube ($R_{drop1} > R_t$). Comme de l'eau est injectée dans le système et qu'aucune goutte n'apparaît, la pression augmente. Le rayon de courbure de la goutte diminue jusqu'à atteindre le rayon du tube à la fin de l'étape 1. Cette augmentation de pression observée lors de cette étape correspond à un stockage d'énergie capillaire dans une GDL. Dans cette configuration expérimentale, il s'agit d'un stockage d'énergie mécanique. Le volume d'eau emmagasinée dans le système étire ce dernier par rapport à sa position

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

naturelle. Lorsque le système se vide en formant une goutte, l'énergie emmagasinée se transforme en énergie cinétique. Ce phénomène de stockage sera appelé dans la suite de ce manuscrit « compressibilité du système ». Lors de cette étape, le ménisque liquide en forme de calotte sphérique est partiellement obstrué par les parois de l'aiguille biseautée. C'est pour cette raison que le rayon ne pourra être obtenu que lorsqu'il est plus grand que le rayon du capillaire. Ce problème de visualisation n'affecte en rien la formation des gouttes.

- Etape ② : Lors de cette étape, la pression maximale est atteinte et le rayon de courbure de la goutte est égal au rayon intérieur du tube $R_{drop} = R_t$.
- Etape ③ : L'eau continuant à être injectée à débit constant dans le système, une goutte se forme et la pression dans la cavité d'eau diminue. Cela s'explique par la loi de Laplace

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG}}{R} \text{ avec } \Delta P \text{ la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte,}$$

c'est-à-dire entre la pression dans la cavité d'eau et la pression atmosphérique en Pa, γ_{LG} la tension de surface liquide gaz en mN/m et R le rayon de courbure de la goutte en mm. Lorsque le rayon de la goutte augmente, la pression diminue. Le système se décharge par l'établissement d'un débit à la sortie du capillaire. Lors de cette étape, la goutte a une forme d'inverse de calotte sphérique, voir Figure IV- 4. Lorsque la goutte devient suffisamment lourde, elle se détache.

L'eau est injectée de façon constante dans le système. Cependant, on observe Figure IV- 5, que la dynamique est éruptive. De plus, même si le dispositif expérimental est composé d'une seule aiguille, le signal de pression a la même la dynamique que celui observé par Liu et al. [61] lors de leurs essais sur le transport de l'eau au travers d'une GDL.

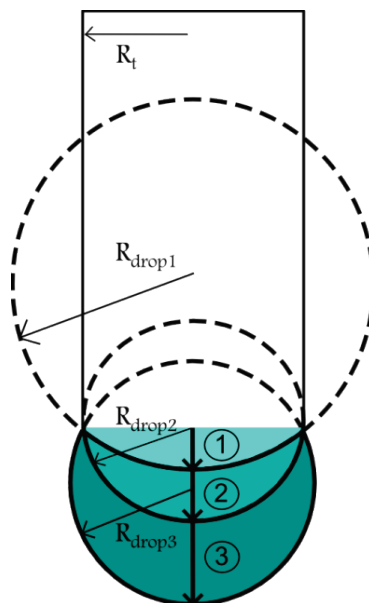


Figure IV- 4 : Etapes de formation des gouttes.

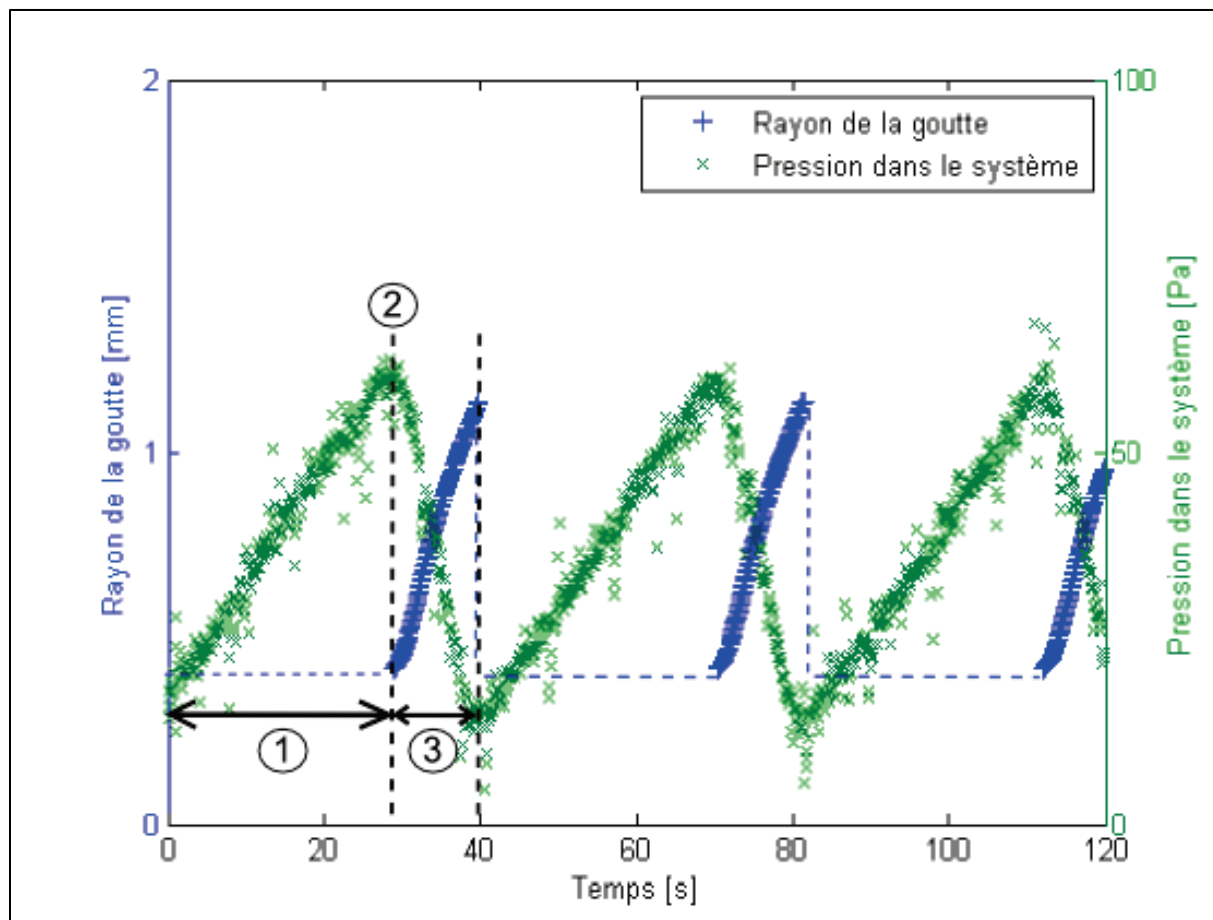


Figure IV- 5 : Rayon de la goutte et signal de pression d'eau en fonction du temps.

Le rayon des gouttes obtenu grâce au post traitement d'image permet de déterminer le volume des gouttes. L'évolution de ce volume au cours du temps donne le débit dans la goutte. La Figure IV- 6 présente les débits d'eau injectés de façon constante dans le système \dot{V}_{syst} et les débits instantanés dans les gouttes \dot{V}_{drop} pendant l'étape 3. Trois débits d'injection sont représentés : 6, 8 et 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. On observe très clairement que même si le débit d'eau est injecté de façon constante, le débit dans la goutte n'est pas constant et augmente brusquement. Cela montre que les gouttes sont formées de façon éruptive. Le débit d'eau dans la goutte est piloté par la différence de pression entre le système et la goutte. Pendant l'étape 3, la pression est plus faible dans la goutte que dans le système.

La Figure IV- 7 présente l'évolution du débit d'eau dans la goutte pour trois débits d'injection et un rayon intérieur d'aiguille de 0.1 mm. Le temps est initialisé à zéro au début de l'étape 3. Quel que soit le débit injecté dans le système, le débit d'eau dans la goutte semble le même. La dynamique de formation, étape 3, semble indépendante de la phase de compressibilité du système, étape 1. Pour une aiguille donnée, quel que soit le débit injecté dans le système, le débit dans la goutte semble le même.

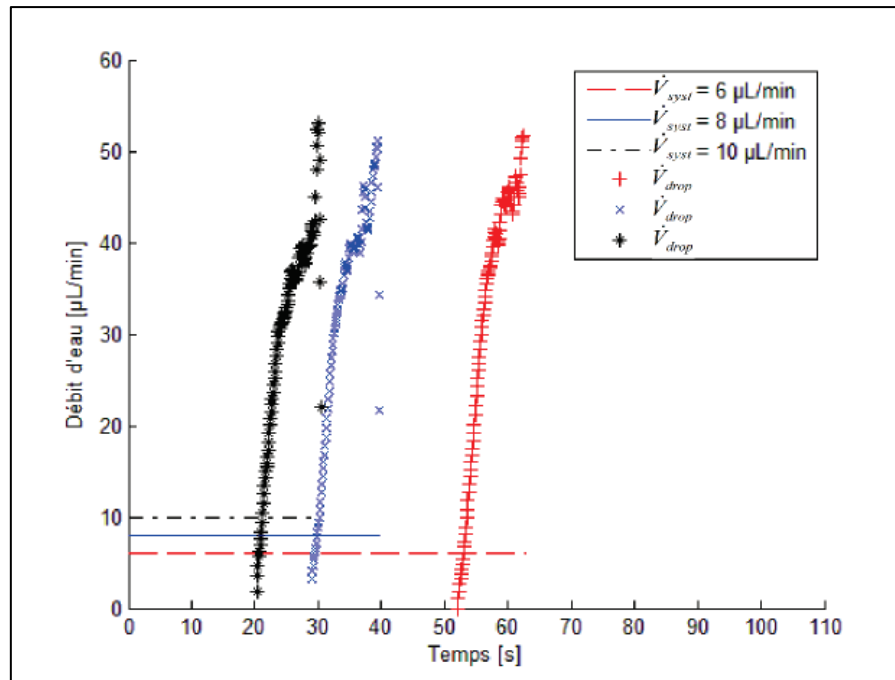


Figure IV- 6 : Débit d'eau injecté dans le système / Débit d'eau à l'intérieur de la goutte en fonction du temps.

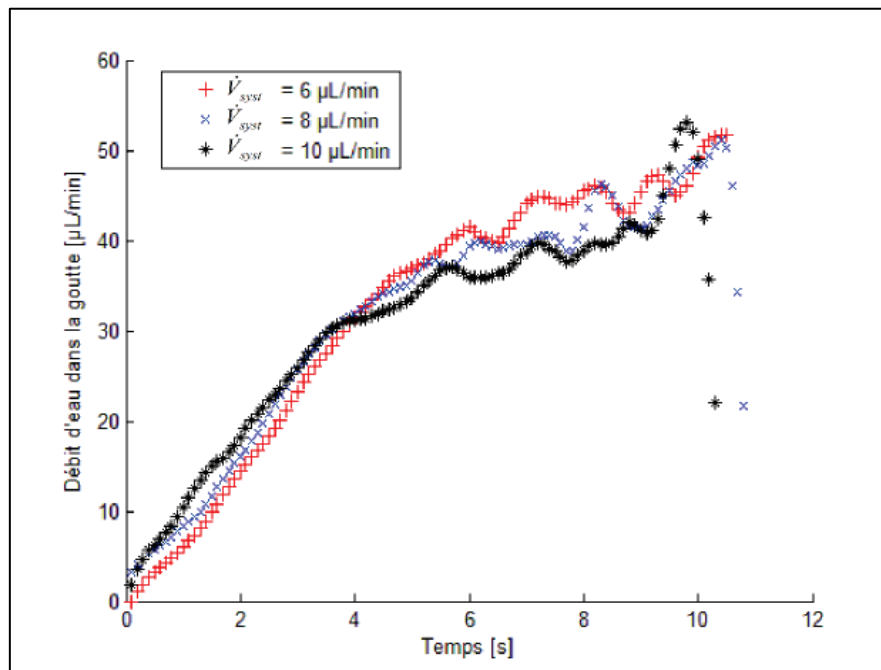


Figure IV- 7 : Débit d'eau dans la goutte pour trois débits d'eau injectés dans le système.

3. Modélisation du transport éruptif

Comme il a été décrit précédemment dans la section 2, la loi de Laplace, la compressibilité du système, la géométrie de la goutte sont des paramètres importants dans la formation et le détachement des gouttes. De plus, le débit dans une goutte lors de sa formation pouvant être

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

jusqu'à 8 fois supérieur au débit injecté dans le système, les pertes de charges ayant lieu lors de l'étape 3 doivent également être prises en compte.

Connaissant \dot{V}_{syst} le débit injecté dans le système, le modèle présenté dans ce chapitre permet de déterminer P_{syst} la pression dans le système, P_{drop} la pression dans la goutte ainsi que R_{drop} le rayon de courbure de la goutte. En effet, P_{syst} et P_{drop} sont reliés par la conservation de l'énergie (principe de Bernoulli), P_{drop} et R_{drop} sont reliés par la loi de Laplace et l'évolution de P_{syst} est lié à la compressibilité du système via \dot{V}_{syst} .

Dans la suite de ce chapitre, les variables sont des fonctions du temps. \dot{R} et \ddot{R} sont la dérivée temporelle et la dérivée seconde temporelle du rayon de courbure de la goutte. Les deux éléments (schématisés Figure IV- 1) pris en compte dans le modèle sont : d'un côté, le système composé d'une seringue, des tubes de connections, du capteur de pression et de l'aiguille biseautée et de l'autre la goutte.

3.1. Principe Fondamental de la Dynamique

Le principe fondamental de la dynamique indique que la somme des forces extérieures s'exerçant sur un système matériel est égale à la quantité d'accélération de ce dernier. Le PFD est schématisé Figure IV- 8 et récapitulé dans l'équation suivante :

$$\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a} \quad 4.1.$$

Avec

- \vec{F}_{ext} : forces extérieures exercées sur le système [N]
- \vec{a} : accélération [m/s²]
- m : masse [kg]

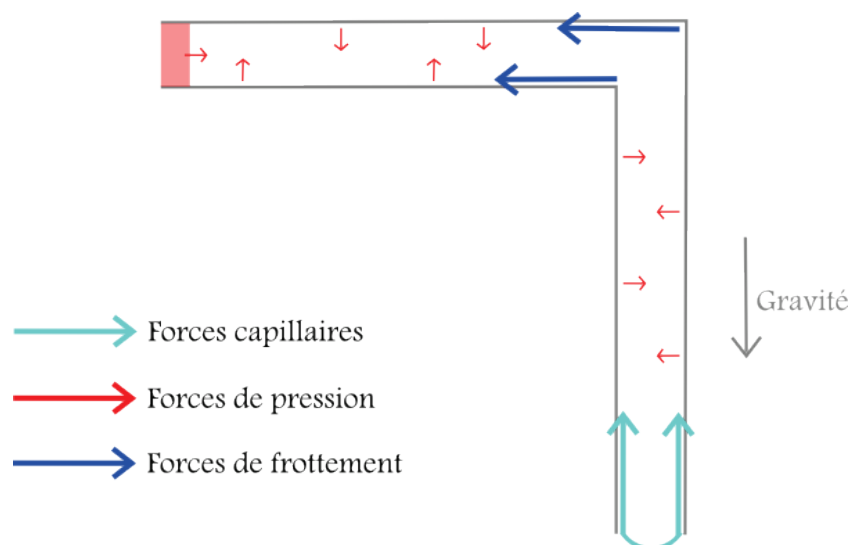


Figure IV- 8 : Schéma des forces extérieures s'exerçant sur un volume d'eau.

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

Le système composé d'une seringue, des tubes de connections, du capteur de pression et de l'aiguille biseautée est représenté à l'intérieur des pointillés bleus Figure IV- 1. Les forces s'exerçant sur ce système sont : les forces capillaires calculées par la loi de Laplace, le stockage d'énergie mécanique caractérisé par la compressibilité du système et les forces visqueuses induisant des pertes de charge.

L'inertie du système est caractérisée par la quantité d'accélération $m\vec{a}$. Quéré et Raphaël [98] ont montré que l'inertie joue un rôle lors du déplacement d'un ménisque dans un tube capillaire. Moebius et al. [64] ont également montré expérimentalement que l'inertie pouvait avoir une importance lors d'un saut d'interphase liquide/gaz dans un capillaire. Cependant, l'inertie a été négligée dans la résolution numérique du modèle présenté dans leurs travaux. Pour des soucis de résolutions numériques, le choix a également été fait de négliger l'inertie dans les travaux présenté dans cette thèse.

3.2. Equations mises en jeu

3.2.1. Loi de Laplace

La différence de pression entre la phase mouillante et la phase non mouillante est donnée par la loi de Laplace qui relie la pression capillaire et le rayon de courbure de la goutte :

$$P_{drop} - P_{atm} = \frac{2\gamma}{R_{drop}} \quad 4.2.$$

Avec

- P_{drop} : pression dans la goutte [Pa]
- P_{atm} : pression atmosphérique [Pa]
- γ : tension de surface [mN/m]
- R_{drop} : rayon de courbure de la goutte [mm]

3.2.2. Loi de compressibilité

Une loi phénoménologique de compressibilité [99] valable tout au long de la formation de la goutte est utilisée. Elle est basée sur la linéarité du signal de pression pendant l'étape 1 de formation des gouttes c'est-à-dire pendant la phase de compression du système. Cette loi est décrite par l'équation suivante :

$$\Delta P = A\Delta V \Rightarrow \dot{P}_{syst} = A (\dot{V}_{syst} - \dot{V}_{drop}) \quad 4.3.$$

Avec

- P_{syst} : pression dans le système [Pa]
- \dot{V}_{syst} : débit injecté dans le système [μ L/min]
- \dot{V}_{drop} : débit d'eau dans la goutte [μ L/min]

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

Le coefficient de compressibilité A est dépendant du dispositif expérimental. Il est déterminé, section 4.1, grâce aux données expérimentales obtenues pendant l'étape 1 de la formation des gouttes. En effet, lors de l'étape 1, le débit dans la goutte peut être négligé. L'équation suivante est utilisée afin de déterminer le coefficient A :

$$A = \frac{\dot{P}_{syst}}{\dot{V}_{syst}} \quad 4.3.1.$$

3.2.3. Pertes de charge

La conservation d'énergie mécanique d'un fluide est donnée par la relation de Bernoulli où les variations de pression, d'énergie cinétique et d'énergie potentielle sont égales aux pertes de charges.

$$P_{syst} + \rho g z_{syst} + \rho \frac{v_{syst}^2}{2} - P_{drop} - \rho g z_{drop} - \rho \frac{v_{drop}^2}{2} = PDC \quad 4.4.$$

Avec

- P_{syst} : pression dans le système [Pa]
- ρ : masse volumique de l'eau [kg/m³]
- g : accélération de pesanteur [m/s²]
- z_{syst} : hauteur entre le capteur de pression et le ménisque, voir Figure IV- 9 [m]
- v_{syst} : vitesse du fluide au niveau du capteur de pression [m/s]
- P_{drop} : pression à l'intérieur de la goutte [Pa]
- z_{drop} : hauteur de la calotte de la goutte, voir Figure IV- 9 [m]
- v_{drop} : vitesse du fluide dans la goutte [m/s]

Les Tableau IV - 1 et Tableau IV - 2 donnent les ordres de grandeur des éléments permettant le calcul de la relation de Bernoulli ainsi que de la relation dérivée. En effet, la résolution des équations présentées nécessite que la relation de Bernoulli soit dérivée. Le Tableau IV - 2 montre que les variations d'énergie cinétique $\rho v_{syst} \dot{v}_{syst}$ et $\rho v_{drop} \dot{v}_{drop}$ sont négligeables devant les variations de pression dans le système \dot{P}_{syst} et dans la goutte \dot{P}_{drop} lors de l'étape 1 de formation des gouttes. Ces variations d'énergie cinétique sont également négligeables devant la variation de pression dans la goutte \dot{P}_{drop} lors de l'étape 3 de formation des gouttes. De même, la variation d'énergie potentielle $\rho g \dot{z}_{syst}$ est négligeable devant les variations de pression dans le système \dot{P}_{syst} et dans la goutte \dot{P}_{drop} . Le Tableau IV - 1 montre que l'énergie potentielle de départ $\rho g z_{syst}$ doit être prise en compte.

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

	Valeur minimale	Valeur maximale
P_{syst} [Pa]	0	50
P_{drop} [Pa]	10^2	10^3
$\rho g z_{syst}$ [kg/(m.s ²)]	10^3	10^3
$\rho g z_{drop}$ [kg/(m.s ²)]	0	10
$\frac{\rho}{2} v_{syst}^2$ [kg/(m.s ²)]	10^{-4}	10^{-4}
$\frac{\rho}{2} v_{drop}^2$ [kg/(m.s ²)]	10^{-1}	10^{-1}

Tableau IV - 1 : Ordres de grandeur des différents termes de la relation de Bernoulli.

	Ordre de grandeur lors de l'étape 1	Ordre de grandeur lors de l'étape 3
\dot{P}_{syst} [Pa/s]	1	1
\dot{P}_{drop} [Pa/s]	1	10^2
$\rho g \dot{z}_{syst}$ [kg/(m.s ³)]	0	0
$\rho g \dot{z}_{drop}$ [kg/(m.s ³)]	0	1
$\rho v_{syst} \dot{v}_{syst}$ [kg/(m.s ³)]	0	0
$\rho v_{drop} \dot{v}_{drop}$ [kg/(m.s ³)]	0	10^{-3}

Tableau IV - 2 : Ordres de grandeur des différents termes de la relation dérivée de Bernoulli.

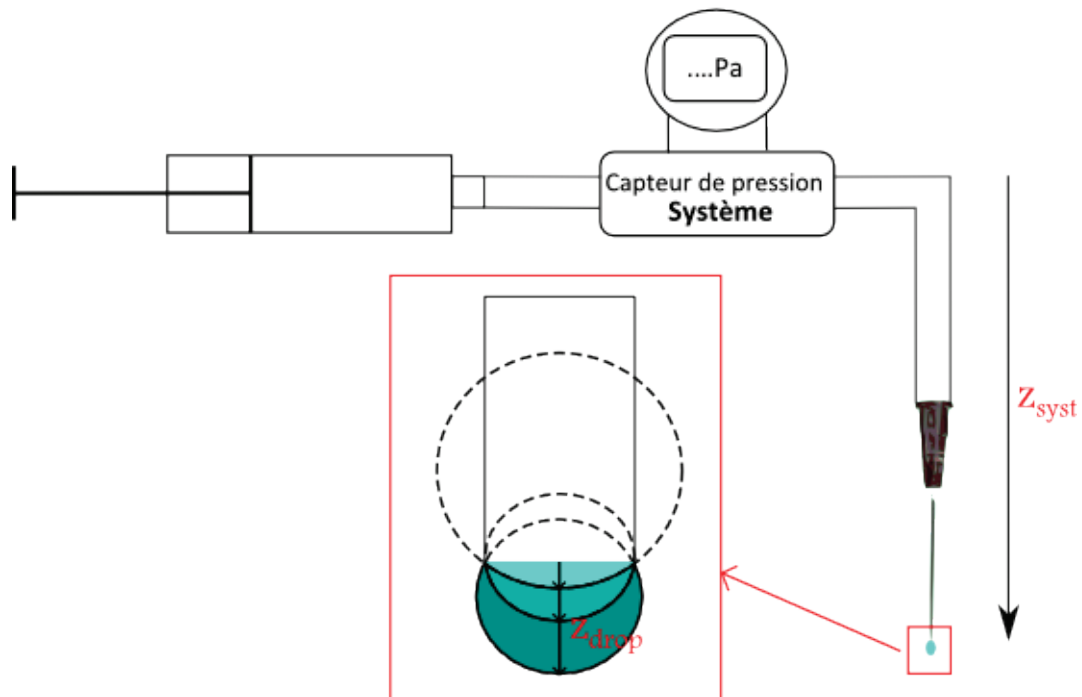


Figure IV- 9 : Schéma représentant les hauteurs z_{syst} et z_{drop} .

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

Dans un tube circulaire droit en régime laminaire établi, les pertes de charges s'écrivent de la manière suivante :

$$PDC = \Lambda \frac{L}{D_h} \frac{v^2}{2g} \quad 4.4.1.$$

Avec $\Lambda = \frac{64}{Re}$ et $Re = \frac{vD_h}{\nu}$ les pertes de charges peuvent donc s'écrire

$$PDC = \frac{64Lv}{2gD_h^2} v = K'v = K\dot{V} \quad 4.4.2.$$

Avec

- Λ : coefficient de pertes de charge [-]
- L : longueur de la conduite [m]
- D_h : diamètre hydraulique [m]
- v : vitesse du fluide dans la conduite [m/s]
- g : accélération de pesanteur [m/s²]
- Re : nombre de Reynolds [-]
- D : diamètre de la conduite [m]
- ν : viscosité cinématique [m²/s]
- \dot{V} : débit [m³/s]

Par analogie et par souci de simplification du modèle, il a été choisi de représenter le terme de pertes de charge par une constante K multiplié par le débit dans la goutte \dot{V}_{drop} . La détermination du coefficient K est présentée section 4.3. N'étant pas dans une situation de régime établi, le coefficient K est choisi dépendant du débit. La relation de Bernoulli simplifiée permet d'écrire l'équation de pertes de charges suivante :

$$P_{syst} = P_{drop} + K\dot{V}_{drop} + \rho g(z_{syst} - z_{drop}) \quad 4.5.$$

Avec

- P_{syst} : pression dans le système [Pa]
- P_{drop} : pression à l'intérieur de la goutte [Pa]
- \dot{V}_{drop} : débit d'eau à l'intérieur de la goutte [μL/min]
- K : coefficient de perte de charge dépendant du débit à l'intérieur de la goutte
- ρ : masse volumique de l'eau [kg/m³]
- g : accélération de pesanteur [m/s²]
- z_{syst} : hauteur entre le capteur et la sortie de l'aiguille [m]
- z_{drop} : hauteur de la calotte sphérique de la goutte [m]

3.2.4. Fonction géométrique

Lors de la formation de la goutte, la forme de celle-ci est d'abord une calotte sphérique pendant l'étape 1. Puis, pendant l'étape 3, elle prend la forme de l'inverse d'une calotte sphérique, c'est-à-dire en forme de sphère, diminuée de la calotte sphérique. Ces changements de volume sont calculés grâce à une fonction géométrique $f(R_{drop})$ (voir Annexe A) dépendante du rayon de courbure de la goutte R_{drop} . Cette fonction est définie par la formule suivante :

$$V_{drop} = f(R_{drop}) \quad 4.6.$$

$$\text{Avec } f(R_{drop}) = \begin{cases} \frac{\pi}{3} \left(R_{drop} - \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right)^2 \left(2R_{drop} + \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) & \text{stage 1} \\ \frac{4}{3} \pi R_{drop}^3 - \frac{\pi}{3} \left(R_{drop} - \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right)^2 \left(2R_{drop} + \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) & \text{stage 3} \end{cases}$$

3.2.5. Système d'équations

Les quatre équations (4.2), (4.3), (4.5) et (4.6) sont regroupées dans le système suivant, puis elles sont dérivées. Ce système de quatre équations comporte quatre inconnues : P_{syst} , P_{drop} , R_{drop} et \dot{V}_{drop} .

$$\begin{cases} P_{drop} - P_{atm} = \frac{2\gamma}{R_{drop}} \\ \Delta P = A \Delta V \\ P_{syst} = P_{drop} + K \dot{V}_{drop} + \rho g z \\ V_{drop} = f(R_{drop}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dot{P}_{drop} = -\frac{2\gamma}{R_{drop}^2} \dot{R}_{drop} \\ \dot{P}_{syst} = A (\dot{V}_{syst} - \dot{V}_{drop}) \\ \dot{P}_{syst} = \dot{P}_{drop} + K \dot{\dot{V}}_{drop} + K \ddot{V}_{drop} + \rho g \dot{z}_{drop} \\ \dot{V}_{drop} = \dot{f}(R_{drop}) \dot{R}_{drop} \text{ et } \ddot{V}_{drop} = \ddot{f}(R_{drop}) \dot{R}_{drop}^2 + \dot{f}(R_{drop}) \ddot{R}_{drop} \end{cases} \quad \begin{matrix} 4.2 \\ 4.3 \\ 4.5 \\ 4.6 \end{matrix}$$

Les équations (4.2), (4.3) et (4.6) sont utilisées dans l'équation (4.5) pour obtenir l'équation à résoudre :

$$\begin{aligned} \dot{P}_{syst} &= \dot{P}_{drop} + K \dot{\dot{V}}_{drop} + K \ddot{V}_{drop} \\ \Rightarrow A (\dot{V}_{syst} - \dot{V}_{drop}) &= -\frac{2\gamma}{R_{drop}^2} \dot{R}_{drop} + K \dot{\dot{V}}_{drop} + K \ddot{V}_{drop} \\ \Rightarrow A (\dot{V}_{syst} - \dot{f}(R_{drop}) \dot{R}_{drop}) &= -\frac{2\gamma}{R_{drop}^2} \dot{R}_{drop} + K \dot{f}(R_{drop}) \dot{R}_{drop} + K (\ddot{f}(R_{drop}) \dot{R}_{drop}^2 + \dot{f}(R_{drop}) \ddot{R}_{drop}) + \rho g \dot{z}_{drop} \end{aligned} \quad 4.5$$

$$\Rightarrow K\dot{f}(R)\ddot{R} + \left(K\ddot{f}(R)\dot{R} + (A + \dot{K})\dot{f}(R) - \frac{2\gamma}{R^2} \right) \dot{R} - A\dot{V}_{syst} + \rho g \dot{z}_{drop} = 0 \quad 4.7.$$

où $R = R_{drop}$

Le problème se réduit donc à la résolution de l'équation différentielle non linéaire (4.6) dont la solution est l'évolution temporelle du rayon de courbure de la goutte R . Le rayon de courbure est la seule inconnue de cette équation.

3.3. Méthodes de résolution

Cette section présente deux méthodes de résolutions de l'équation (4.7) afin d'obtenir la dérivée du rayon de courbure de la goutte \dot{R} . Une seconde étape est nécessaire afin de calculer le rayon de courbure de la goutte R . Pour se faire, trois méthodes de résolution d'équations différentielles sont proposées. Les choix des méthodes de résolution ainsi que plusieurs paramètres comme la condition initiale ou le pas de temps sont donc expliqués.

3.3.1. Conditions initiales

Le choix de la condition initiale $R_{drop}(0)$ nécessaire pour l'intégration de l'équation (4.7) est expliqué dans la section 4.2.

Pendant l'étape 1, lorsque la goutte a une forme de calotte sphérique, les pertes de charges ainsi que la variation d'énergie potentielle $\rho g \dot{z}_{drop}$ sont négligeables. L'équation (4.7) peut ainsi être simplifiée et donne l'équation suivante :

$$\dot{R} = \frac{A\dot{V}_{syst}}{A\dot{f}(R) - \frac{2\gamma}{R^2}} \quad 4.8.$$

Lorsque le rayon de la goutte est égal au rayon du tube, c'est-à-dire lors de l'étape 2 où $R_{drop} = R_t$, l'équation (4.7) ne peut pas être résolue. En effet, le modèle présente une discontinuité. Si $R_{drop} = R_t$, les fonctions $\dot{f}(R_{drop})$ et $\ddot{f}(R_{drop})$ admettent une singularité.

Pendant l'étape 3, l'équation (4.7) est une équation non linéaire sans solution analytique. Deux méthodes numériques ont donc été choisies pour résoudre cette équation : une méthode du point fixe et, grâce à des simplifications, la résolution de l'équation de Riccati.

3.3.1. Pas de temps

Le pas de temps choisi pour la résolution numérique du modèle est un pas de temps fixe. Il n'est pas supérieur au pas de temps expérimental qui est 0.1 s afin de ne pas perdre de l'information.

L'équation (4.7) à résoudre ne possède pas de solution analytique. Un pas de temps très petit, 0.0005 secondes, a donc été choisi afin d'obtenir une solution de l'équation (4.7) la plus proche possible

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

d'une solution convergée. L'erreur est ensuite calculée entre le rayon obtenu avec le pas de temps 0.0005 s et le rayon obtenu avec un pas de temps plus grand. L'erreur est calculée grâce à l'équation suivante :

$$Erreur = \frac{1}{nb} \sum_{\text{étape 3}} |R_{0.0005} - R_{num}| \quad 4.9.$$

Avec

- nb : nombre de pas de temps au cours de l'étape 3
- $R_{0.0005}$: rayon obtenu numériquement avec un pas de temps de 0.0005 secondes [mm]
- R_{num} : rayon obtenu numériquement avec un autre pas de temps [mm]

La Figure IV- 10 présente l'erreur entre la solution supposée convergée et la solution calculée avec un pas de temps plus grand. L'erreur devient très petite à partir du pas de temps 0.01 seconde. Le choix du pas de temps 0.01 seconde dans la suite de cette thèse est un compromis entre l'état de convergence et le temps de calcul.

La Figure IV- 11 présente les solutions du modèle pour différents pas de temps. Ces résultats sont comparés au résultat expérimental du test mené avec un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur. Le coefficient de pertes de charge K utilisé pour la résolution numérique est le K optimal décrit section 4.3. A partir du pas de temps $dt = 0.01$ s toutes les solutions du modèle se superposent. Choisir un pas de temps plus fin que 0.01 secondes n'apporterait pas de changement significatif de la solution.

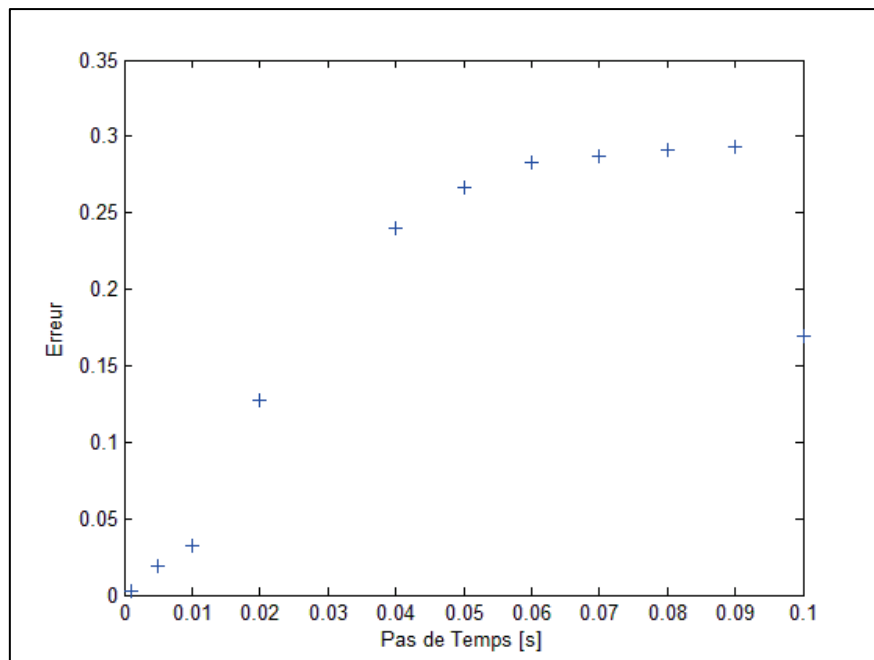


Figure IV- 10 : Erreur en fonction du pas de temps.

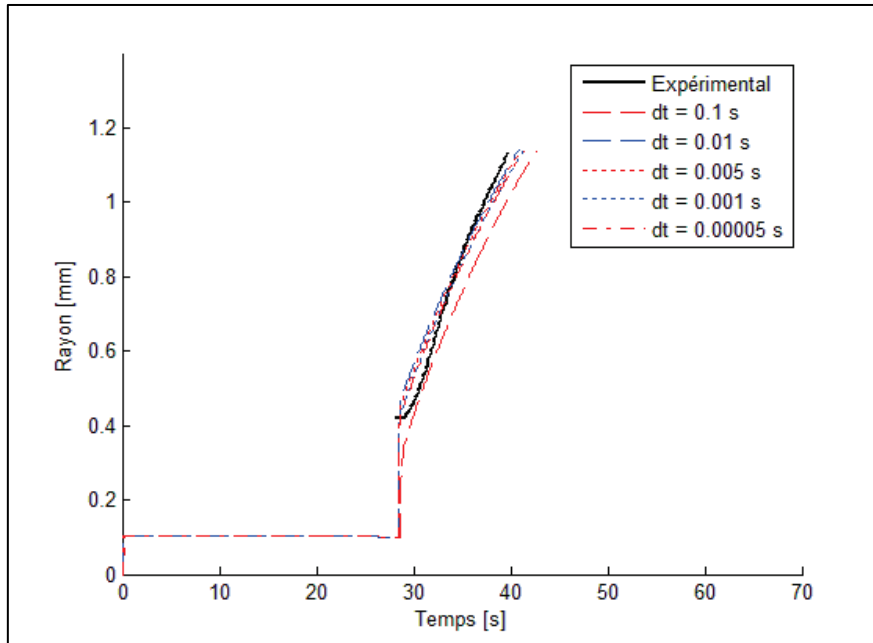


Figure IV- 11 : Influence du pas de temps sur la solution numérique.

3.3.2. Méthode du point fixe

La méthode du point fixe est une méthode itérative et robuste bien adaptée aux résolutions d'équations non linéaires [100]. Elle consiste à construire une suite convergente "g" vers un point fixe donné "x". Ce point fixe est la solution de l'équation $f(x)=0$. Cette solution est unique d'après le théorème du point fixe de Banach. Afin de converger vers la solution x, une suite itérative $g=(x_n)_{n>0}$ est introduite

Afin de pouvoir utiliser la méthode du point fixe pour la résolution de l'équation (4.7), les constantes sont explicitées au pas de temps précédent $T-1$. L'équation (4.7) est alors résolue à chaque pas de temps afin de connaître l'évolution du rayon de courbure de la goutte. A chaque pas de temps, les conditions $|R(T-1) - R(T)| < \varepsilon_1$ et $|\dot{R}(T-1) - \dot{R}(T)| < \varepsilon_2$ sont vérifiées pour les valeurs de ε_1 et ε_2 suivantes : $\varepsilon_1 = 5.10^{-5}[m]$ et $\varepsilon_2 = 5.10^{-5}[m/s]$.

Si cette condition n'est pas respectée, la méthode du point fixe n'est pas convergée pour le pas de temps T. L'équation (4.7) est résolue, de nouveau pour ce pas de temps T, mais avec une nouvelle condition initiale. Cette nouvelle condition initiale correspondant à la solution trouvée mais non convergée du pas de temps T.

3.3.3. Méthode de Riccati

Dans cette thèse, nous appelons "méthode de Riccati" le fait de ramener l'équation (4.7) non linéaire à une équation différentielle de Riccati et de résoudre cette dernière analytiquement. Cette « méthode de Riccati » est décrite dans les paragraphes suivants.

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

3.3.3.1. Résolution de l'équation de Riccati

Equation de Riccati :

Posons $Y = \dot{R}_{drop}$ et $\dot{Y} = \ddot{R}_{drop}$. L'équation (4.7) devient l'équation de Riccati suivante :

$$\dot{Y} = C_1 Y + C_2 Y^2 + C_3 \quad 4.10.$$

$$\text{Avec } C_1 = \frac{2\gamma}{R_{drop}^2 K \dot{f}(R_{drop})} - \frac{A + \dot{K}}{K}, C_2 = \frac{-\ddot{f}(R_{drop})}{\dot{f}(R_{drop})} \text{ et } C_3 = \frac{A \dot{V}_{syst} + \rho g \dot{z}_{drop}}{K \dot{f}(R_{drop})}.$$

Dans l'équation de Riccati, C_1 , C_2 et C_3 sont estimés au pas de temps $T-1$, elles sont donc des constantes au pas de temps t . Dans cette étude, les valeurs de R_{drop} et \dot{R}_{drop} sont prises au pas de temps d'avant afin que $\dot{f}(R_{drop})$ et $\ddot{f}(R_{drop})$ deviennent des constantes pour chaque pas de temps.

Cette simplification est possible et pertinente car la fonction $f(R_{drop})$ est C^∞ c'est-à-dire infiniment dérivable.

Une des solutions particulières de l'équation de Riccati (4.9) est la suivante :

$$Y_p = -\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 - 4C_2 C_3}}{2C_2} \quad 4.11.$$

Résolution de l'équation de Riccati :

Posons $Z = Y - Y_p$. L'équation (4.10) devient :

$$(Z + Y_p)' = C_1(Z + Y_p) + C_2(Z + Y_p)^2 + C_3 \quad 4.12.$$

Or Y_p vérifie également l'équation (4.10). L'équation de Bernoulli suivante est obtenue en simplifiant l'équation (4.12) :

$$Z' = (C_1 + 2C_2 Y_p)Z + C_2 Z^2 \quad 4.13.$$

Résolution de l'équation de Bernoulli :

Posons $U = 1/Z$ et $U' = -Z'/Z^2$. L'équation (4.13) devient l'équation linéaire suivante :

$$-U' = (C_1 + 2C_2 Y_p)U + C_2 \quad 4.14.$$

Résolution de l'équation linéaire :

Soit U_p une solution particulière de l'équation (4.14) et U_h la solution homogène de l'équation (4.14).

$$U_p = -C_2 / (C_1 + 2C_2 Y_p) \quad 4.15.$$

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

$$U_H = ke^{-(C_1+2C_2Y_p)} \quad \forall k \in IR \quad 4.16.$$

$$U = ke^{-(C_1+2C_2Y_p)} - C_2/(C_1 + 2C_2Y_p) \quad \forall k \in IR \quad 4.17.$$

Solution de l'équation de Riccati :

Après l'ensemble des changements de variable, Y est donnée par l'équation suivante :

$$Y = Z + Y_p = \frac{1}{U} + Y_p \quad 4.18.$$

La solution de l'équation linéaire Y et la solution particulière Y_p sont connues. Ainsi, La solution de l'équation de Riccati est la suivante :

$$Y = \frac{1}{ke^{-(C_1+2C_2Y_p)} - C_2/(C_1 + 2C_2Y_p)} - \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 - 4C_2C_3}}{2C_2} \quad 4.19.$$

\dot{R}_{drop} est alors la solution de l'équation de Riccati car $Y = \dot{R}_{drop}$. Afin d'obtenir le rayon de courbure R_{drop} , plusieurs méthodes de résolution sont possibles. Trois méthodes sont comparées dans le paragraphe suivant.

3.3.3.2. Résolution numérique d'équations différentielles

La résolution de l'équation (4.7) permet l'obtention de \dot{R} . Afin d'en déduire R plusieurs méthodes de résolution d'équation différentielles sont possibles. Cette section propose la comparaison de trois d'entre elles : l'approximation d'Euler, La méthode de Crank Nicolson et la méthode BDF2 (Backward Differentiation Formula d'ordre 2).

L'approximation d'Euler est la plus simple des méthodes de résolution numérique des équations différentielles. C'est une méthode explicite, donc immédiate à programmer. Cependant, elle est peu stable et donne une précision médiocre [101]. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$R_{drop}(i+1) = R_{drop}(i) + dt.\dot{R}_{drop}(i+1) \quad 4.20.$$

La méthode de Crank Nicolson est une méthode du second ordre implicite. Elle est particulièrement stable et donne une bonne précision [101]. Cette méthode est décrite par l'équation suivante :

$$R_{drop}(i+1) = R_{drop}(i) + \frac{dt}{2}(\dot{R}_{drop}(i+1) + \dot{R}_{drop}(i)) \quad 4.21.$$

La méthode BDF2 (Backward Differentiation Formula d'ordre 2) est également une méthode implicite du second ordre. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$R_{drop}(i+1) = \frac{4}{3}R_{drop}(i) - \frac{1}{3}R_{drop}(i-1) + \frac{2}{3}dt.\dot{R}_{drop}(i+1) \quad 4.22.$$

La Figure IV- 12 présente le résultat expérimental du test mené avec un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur ainsi que les résultats des trois méthodes de résolution

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

présentées ci-dessus. Le coefficient de perte de charge K utilisé dans les trois résolutions numérique n'est pas le coefficient optimal mais il permet de mettre en lumière les différences de résultats données par les trois méthodes. Les valeurs prise pour calculer le coefficient K sont $c = 300000000$, $d = 200$, $n = 4$. Une définition de ces coefficients est donnée section 4.3. Sur ce graphique, l'approximation d'Euler donne un résultat non convergé et très éloigné du résultat expérimental. Cette méthode a donc été écartée car elle ne permet pas d'obtenir des résultats stables quelle que soit la valeur du coefficient de perte de charges K . Les méthodes de Crank Nicolson et BDF2 sont, quant à elles, superposées et relativement proches du résultat expérimental.

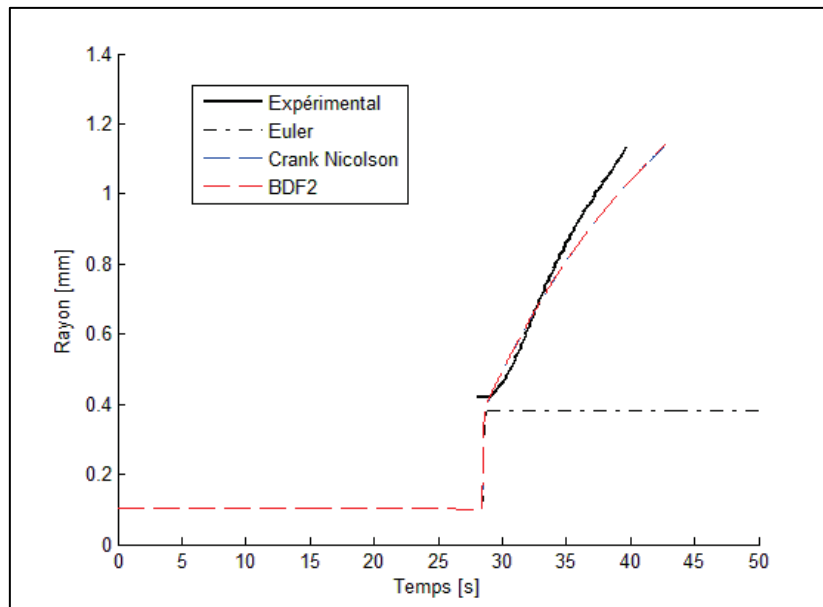


Figure IV- 12 : Comparaison des résultats donnés par trois méthodes de résolution d'équation différentielle

Sur la Figure IV- 13, la dérivée du rayon de courbure de la goutte \dot{R}_{drop} est tracée en fonction du temps. Le premier zoom se situe au début de la formation de la goutte. Ce graphique montre une nouvelle fois que l'approximation d'Euler peut être particulièrement instable. Le second zoom se situe à la fin de la formation de la goutte. Les méthodes de Crank Nicolson et BDF2 présentent toutes les deux une instabilité numérique pour ce test. La méthode de Crank Nicolson présente une instabilité de 0.19 mm/s d'amplitude d'une durée inférieure à une demi-seconde. L'instabilité de la méthode de BDF2, quant à elle, une amplitude de 0.05 mm/s et une durée de 1.7 s. La méthode de résolution étant une méthode itérative, les éventuelles erreurs commises à un pas de temps se répercutent et peuvent s'amplifier à l'itération suivante. C'est pour cette raison que dans la suite de ces travaux, la méthode BDF2 sera utilisée. En effet, l'amplitude de l'instabilité numérique de cette méthode est moins importante que celle de la méthode de Crank Nicolson.

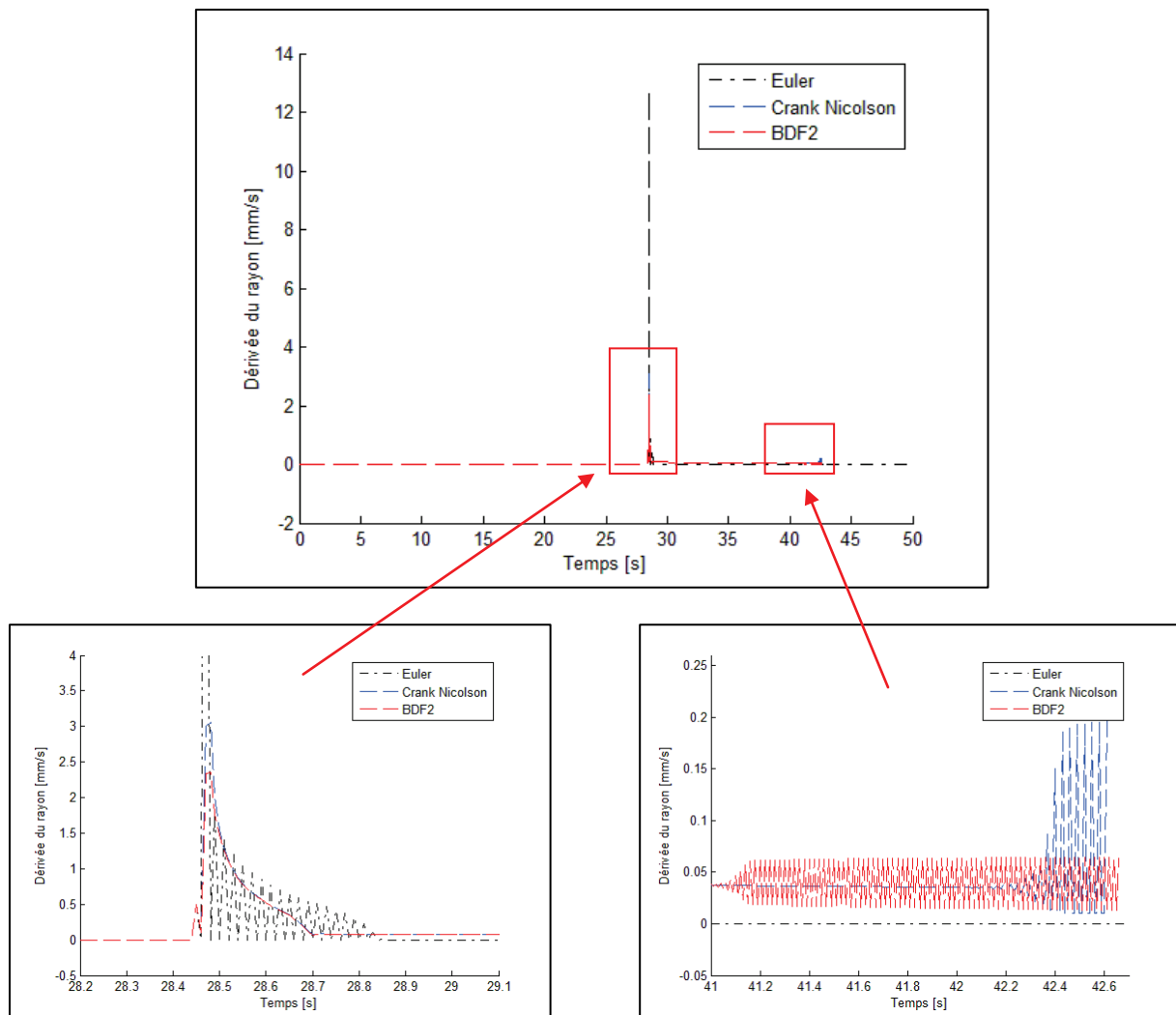


Figure IV- 13 : Dérivée du rayon de courbure de la goutte en fonction du temps. Comparaison des trois méthodes de résolution d'équations différentielles.

3.3.4. Comparaison des méthodes : Point Fixe et Riccati

La Figure IV- 14 présente le résultat expérimental du test ayant un débit d'eau de $8\mu\text{L}/\text{min}$ et une aiguille de diamètre intérieur de 0.1 mm ainsi que les résultats numériques de la méthode du point fixe et de la méthode de Riccati. Le coefficient de pertes de charge utilisé pour ces calculs est le coefficient optimal décrit section 4.3. Les deux méthodes de résolution reproduisent la dynamique éruptive de la formation de la goutte. En effet, l'eau est poussée de façon constante dans le système mais le rayon de la goutte augmente de façon soudaine. Les résultats similaires donnés par ces deux méthodes confortent les choix des équations physiques mises en jeu. Dans la suite de cette thèse, la méthode de Riccati sera utilisée.

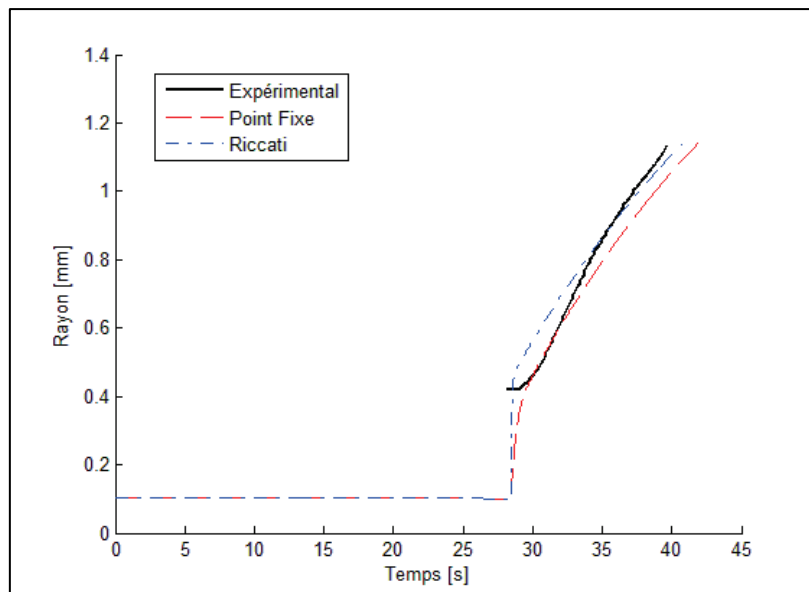


Figure IV- 14 : Comparaison des méthodes de Point fixe et de Riccati.

4. Détermination des paramètres du modèle

Afin de pouvoir résoudre l'équation (4.7), quatre paramètres sont nécessaires : le rayon initial, le coefficient de compressibilité, le coefficient de perte de charge et la condition de détachement des gouttes. Ces paramètres sont décrits dans les paragraphes suivants.

4.1. Coefficient de compressibilité A

Le coefficient de compressibilité est déterminé grâce aux données expérimentales. Afin d'identifier ce coefficient, le signal de pression dans le circuit d'eau est utilisé, il est tracé Figure IV- 15. Comme il a été expliqué section 2, lors de l'étape 1 de la formation d'une goutte, aucune goutte n'apparaît. Le débit d'eau dans la goutte \dot{V}_{drop} est alors négligeable. En effet, la variation de volume dans la goutte lors de cette étape est de l'ordre de $10^{-3}\mu\text{L}$ c'est-à-dire au plus 0.03 % du volume poussé. Ainsi, lors de l'étape 1, la variation de la pression d'eau dans le système \dot{P}_{syst} est une fonction linéaire du débit d'eau \dot{V}_{syst} (voir équation 4.3.1). Le coefficient de compressibilité A est identifié par régression linéaire, comme il est indiqué Figure IV- 15.

Le paramètre A est fixé pour un dispositif expérimental donné, c'est-à-dire les tubes et l'aiguille. En effet, pour quatre débits d'eau entre 6 et 15 $\mu\text{L}/\text{min}$, le coefficient de compressibilité est supposé constant avec une précision de $\pm 3\%$. Cette précision se situe dans l'erreur expérimentale. Le coefficient de compressibilité est calculé pour 12 montées de pression différentes. C'est une donnée intrinsèque à notre dispositif expérimental. De plus, si l'aiguille est changée, la compressibilité du système change légèrement comme indiqué dans le Tableau IV - 3. Cependant, les tailles d'aiguilles ne sont pas suffisamment différentes pour déduire si le coefficient de compressibilité A doit être constant ou changer significativement d'une taille d'aiguille à l'autre.

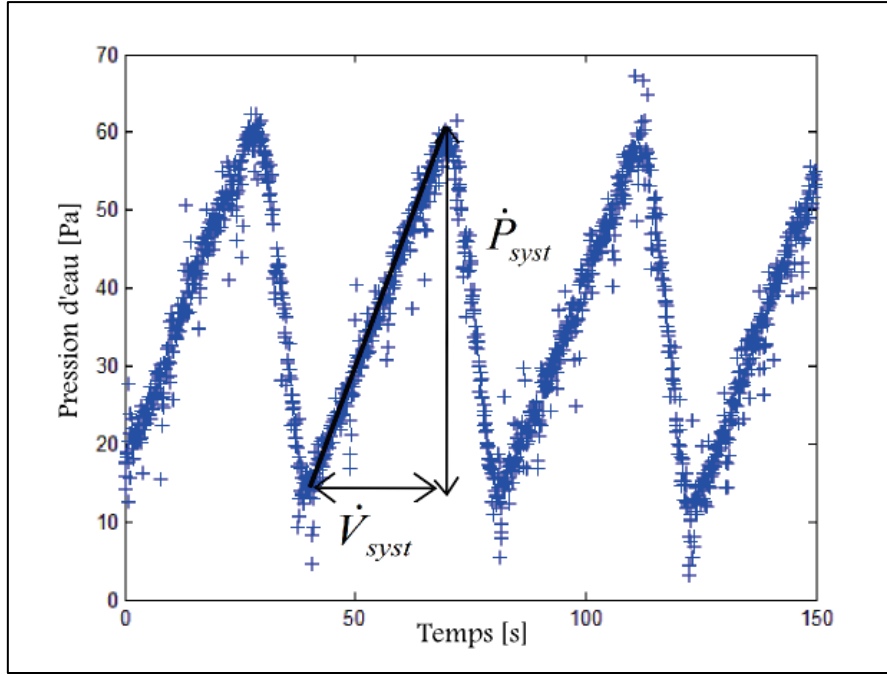


Figure IV- 15 : Détermination du coefficient de compressibilité A.

4.2. Conditions initiales : le rayon de courbure initial $R_{drop}(0)$

L'équation différentielle qui est résolue est une équation d'ordre 2. Deux conditions initiales sont donc nécessaires. La variation du rayon de courbure $\dot{R}_{drop}(0)$ étant négligeable au temps t_0 , la première condition initiale est $\dot{R}_{drop}(0) = 0$.

La seconde condition initiale est donnée par le rayon de courbure initial $R_{drop}(0)$. Ce rayon de courbure est une donnée importante car elle gouverne le temps durant lequel le système est compressé. Ce rayon initial conditionne la durée de l'étape 1 de la formation des gouttes. Ce paramètre est unique et très difficile à déterminer expérimentalement. En effet, lorsque la goutte est très petite, lors de la binarisation de l'image elle se confond avec le biseau de l'aiguille. Le rayon alors obtenu par l'analyse des images ne reflète pas la réalité de la taille des gouttes à cette étape. De plus, l'aiguille étant biseautée, la forme de la goutte contenue dans le biseau n'est pas sphérique.

Ce rayon de courbure initial est alors déterminé par intégration de l'équation 4.7 à partir du rayon de courbure initial $R_{drop}(0)$ jusqu'au rayon du tube R_t . Pendant cette étape 1, la croissance de la goutte est négligeable. En effet, la variation de volume dans la goutte lors de cette étape est de l'ordre de $10^{-3}\mu\text{L}$. La fonction $\dot{f}(R)$ est alors quasiment constante. Ainsi, $\dot{f}(R)$ et $\ddot{f}(R)$ sont considérées comme nulles. L'équation 4.8 devient alors :

$$\dot{R}_{drop} = \frac{-A\dot{V}_{syst}R_t^2}{2\gamma} \quad 4.23.$$

L'intégration de l'équation (4.23) entre $R_{drop}(0)$ et R_t permet d'en déduire le rayon initial de la goutte

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

$$R_{drop}(0) = \frac{1}{-\frac{A\dot{V}_{syst}(t_t - t_{ini})}{2\gamma} + \frac{1}{R_t}} \quad 4.24.$$

Le Tableau IV - 3 détaille les valeurs de $R_{drop}(0)$ pour les trois différents rayons d'aiguilles et les débits utilisés dans cette étude. Comme attendu, $R_{drop}(0)$ est plus grand que R_t . Comme décrit dans la section 2 présentant les étapes de formation des gouttes, le rayon de courbure initial, permettant à la goutte d'avoir une forme de calotte sphérique, est plus grand que le rayon du tube, voir le schéma Figure IV- 4.

	Rayon intérieur [mm]							
	0.1				0.165			
	Débit [μL/min]							
	6	8	10	15	6	8	10	15
A	11				14.5			
Précision du paramètre A [%]	3.1				3.1			
$R_{drop}(0)$ [mm]	0.104	0.103	0.103	0.103	0.184	0.185	0.182	0.182

	Rayon intérieur [mm]			
	0.2			
	Débit [μL/min]			
	6	8	10	15
A	13.7			
Précision du paramètre A [%]	2.9			
$R_{drop}(0)$ [mm]	0.234	0.235	0.234	0.233

Tableau IV - 3 : Rayon de courbure initial et coefficient de compressibilité pour trois rayons d'aiguille.

4.3. Choix du modèle de pertes de charges K

Le coefficient de pertes de charges K doit être ajusté à la configuration expérimentale étudiée. Les pertes de charges sont principalement dues aux frottements dans l'aiguille. Le nombre de Reynolds, défini par son expression $Re = \frac{\rho v D_H}{\mu}$ permet de caractériser un écoulement monophasique. Il est

ici calculé avec le débit d'eau injecté dans la goutte \dot{V}_{drop} et le rayon intérieur du capillaire. Le nombre de Reynolds est compris entre 0.13 et 5.84 ce qui correspond à un écoulement laminaire. Par analogie avec un tube droit en régime laminaire et établi, K est initialement supposé constant. Les calculs préliminaires avec une valeur constante de K donnent un ordre de grandeur des valeurs possibles de K.

Sur la Figure IV- 16, le rayon expérimental est obtenu lors d'un test avec une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur et un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Le temps de formation de la goutte ainsi que la dynamique de formation sont pilotés par le coefficient de pertes de charges K. En effet, une grande valeur de K est nécessaire au début de l'étape 3 de formation des gouttes pour suivre la dynamique de croissance. Cependant, une faible valeur de K est nécessaire à la fin de l'étape 3 pour respecter le

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

temps de croissance de la goutte. Une valeur constante du paramètre K n'est donc pas satisfaisante car elle ne permet pas de prendre en compte ces deux éléments essentiels.

Cependant, comme l'écoulement n'est établi ni dans le temps, ni dans l'espace à l'intérieur de l'aiguille, aucune solution théorique n'existe pour déterminer ce coefficient de pertes de charges K. Par conséquent, une loi phénoménologique a été choisie pour calculer le paramètre K. Cette loi mathématique permettant de reproduire le comportement attendu des pertes de charges est définie de cette manière :

$$K = \frac{c}{\dot{V}_{drop}^n} + d \quad 4.25.$$

Le coefficient K est une fonction du débit d'eau à l'intérieur de la goutte \dot{V}_{drop} car c'est ce dernier qui entraîne les pertes de charges à l'intérieur de l'aiguille. K est également composé des trois paramètres (c, d, n) qui permettent de trouver la meilleure valeur de pertes de charges. K a ainsi une valeur élevée pour de faibles valeurs de débits d'eau et une faible valeur pour les débits d'eau élevés, c'est-à-dire à la fin du grossissement de la goutte (voir les Figure IV- 6 et Figure IV- 7 se rapportant au débit dans la goutte lors de sa formation). La Figure IV- 17 présente les valeurs du coefficient K en fonction du temps utilisé pour reproduire numériquement un test mené avec un débit de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et un rayon intérieur d'aiguille de 0.1 mm. La valeur de K décroît rapidement et tend ensuite vers zéro.

La configuration de K présentée équation (4.22) permet d'être certain que le coefficient de pertes de charges K ne sera jamais négatif. Pour déterminer les paramètres (c, d, n), qui correspondent au meilleur calage avec les données expérimentales, l'erreur minimum entre les rayons expérimentaux et numériques est recherchée. Cette erreur est schématisée sur la Figure IV- 16 et est calculée, de la même manière que section 3.3.1, grâce à l'équation suivante :

$$Erreur = \frac{1}{nb} \sum_{\text{étape } 3} |R_{\text{exp}} - R_{\text{num}}| \quad 4.26.$$

Avec

- nb : nombre de pas de temps au cours de l'étape 3
- R_{exp} : rayon obtenu expérimentalement en noir sur la Figure IV- 16 [mm]
- R_{num} : rayon obtenu numériquement en bleu ou en rouge sur la Figure IV- 16 [mm]

En complément de cette définition de l'erreur, si le temps de formation numérique de la goutte est très différent du temps expérimental de grossissement de la goutte, l'erreur est largement augmentée ($Erreur = Erreur + 10$).

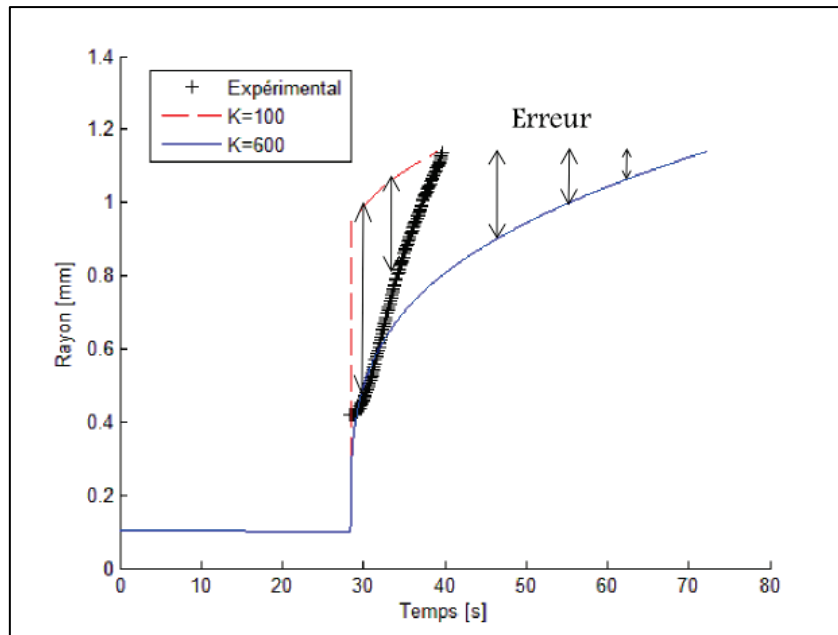


Figure IV- 16 : Croissance du rayon d'une goutte numérique pour deux valeurs de K supposé constant. Comparaison avec un résultat expérimental.

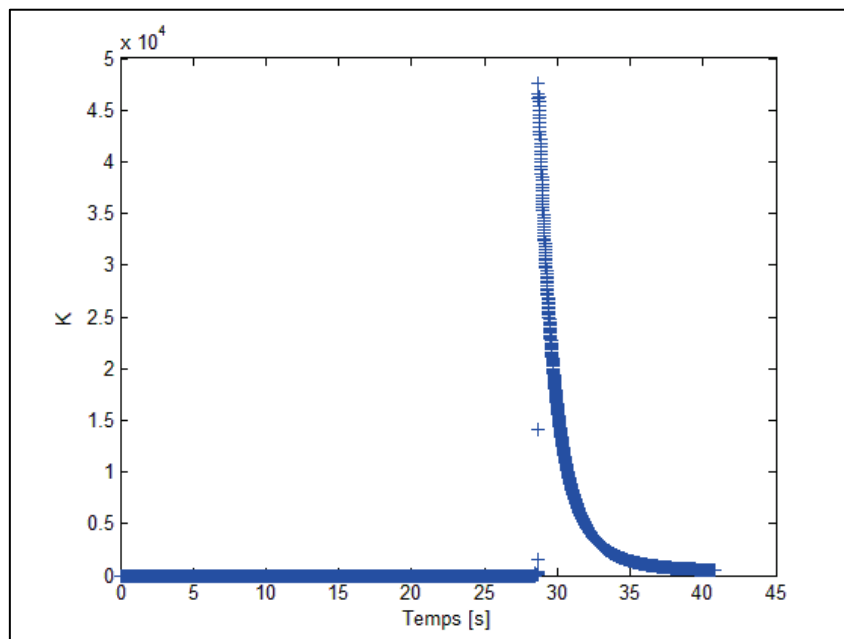


Figure IV- 17 : Valeurs du coefficient de pertes de charges K en fonction du temps.

4.4. Condition de détachement

Le détachement des gouttes est régi par la loi de Tate. Lorsque la force de pesanteur, c'est à dire le poids de la goutte, devient supérieure à la force de tension de surface qui garde la goutte accrochée à l'aiguille, la goutte se détache. Le rayon maximal d'une goutte, avant que celle-ci ne se détache, est déterminé par analyse d'image. C'est ce rayon maximal qui est choisi comme condition de détachement. Ainsi, la goutte numérique cesse de grossir lorsqu'elle a atteint le rayon maximal obtenu expérimentalement.

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

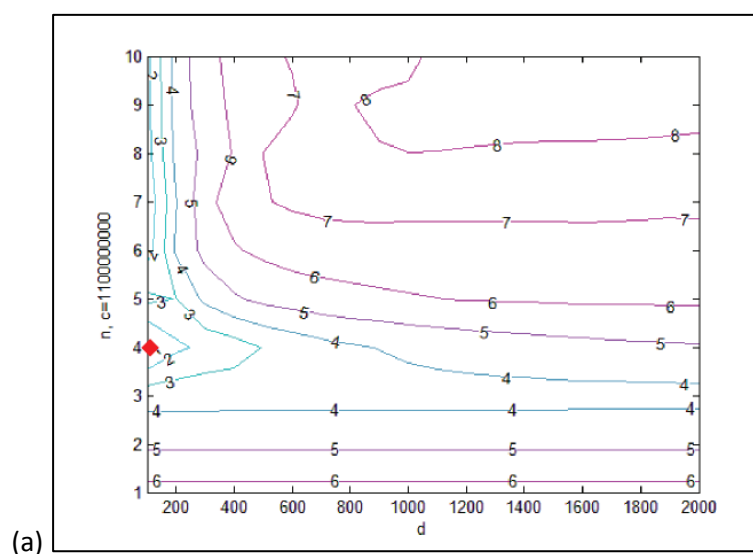
5. Résultats numériques

Dans cette section, la valeur optimale du coefficient de pertes de charges K est déterminée. Les résultats numériques sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux. Plusieurs débits d'eau et plusieurs rayons d'aiguilles sont ainsi testés. La formation successive de gouttes est également modélisée.

5.1. Méthode de détermination de la valeur du coefficient de pertes de charges optimale K

La Figure IV- 18 montre l'erreur pour un test effectué avec une aiguille de rayon intérieur de 0.1 mm et un débit d'eau de $8 \mu\text{L}/\text{min}$. Trois graphiques d'iso valeurs de l'erreur sont tracés pour les différentes valeurs des couples (d, n) , (n, c) et (d, c) et une valeur gardée constante. L'erreur étant minimum pour les valeurs $c = 1,1 \cdot 10^9$, $d = 100$ et $n = 4$, ce sont ces valeurs qui seront prises comme constantes afin de tracer les graphiques d'iso valeurs. L'erreur minimum est indiquée sur chaque graphique par le losange rouge.

Sur la Figure IV- 18 (a), les lignes d'iso valeurs restent globalement constantes quelle que soit la valeur de " d ". De même sur la Figure IV- 18 (b), les lignes d'iso valeurs restent globalement constantes quel que soit la valeur de " c ". Sur ces deux premiers graphiques, la valeur de " n " a une influence nettement plus importante que les valeurs de " c " ou de " d ". La Figure IV- 18 (c) montre cependant qu'une faible valeur de " d " et une valeur de " c " comprise entre $2 \cdot 10^9$ et $3 \cdot 10^9$ induiront une erreur moins importante entre les résultats expérimentaux et numériques. Les valeurs de " c " et de " d " sont donc très peu sensibles devant la valeur de " n " pour le choix de la valeur optimale du coefficient de pertes de charge K . Cette faible sensibilité numérique, peut entraîner l'obtention de plusieurs triplets de valeurs pouvant donner une erreur proche. Les iso valeurs des autres tests effectués sont regroupé Annexe B. Quel que soit le test effectué, les valeurs de " c " et " d " sont peu sensibles devant la valeur de " n ".



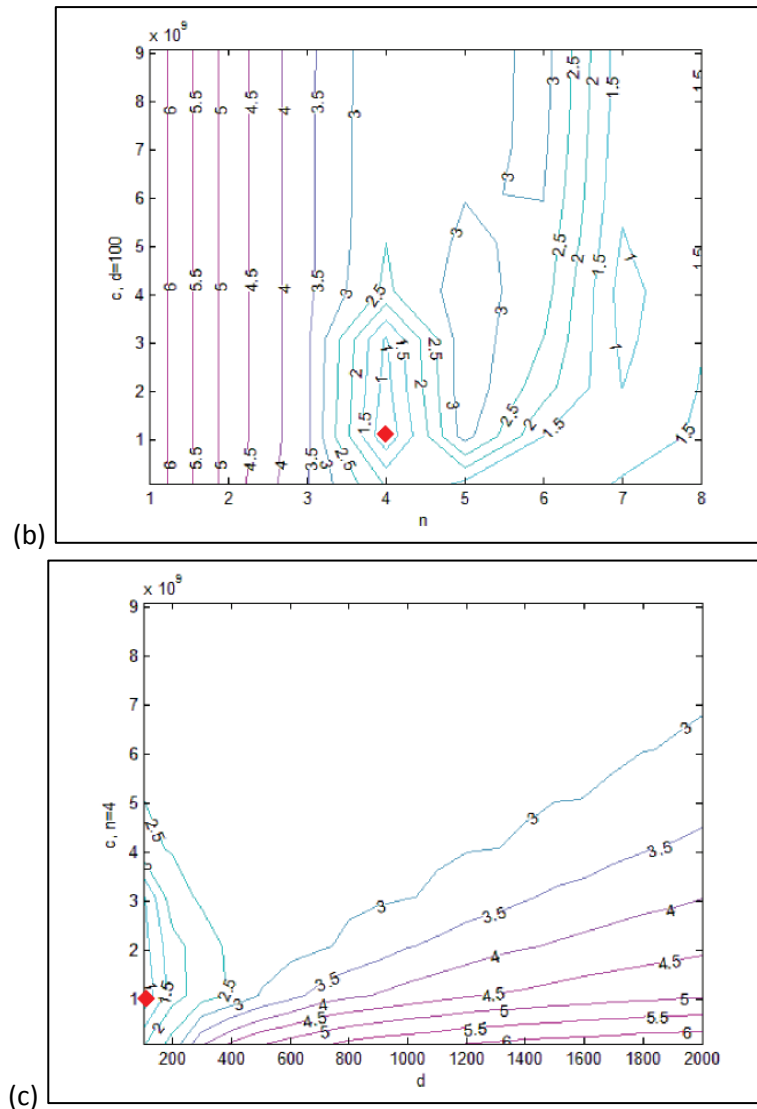


Figure IV- 18 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.1 \text{ mm}$, $D = 8 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1,1 \cdot 10^9$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

5.2. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques

Des tests avec différents débit d'eau pour un rayon intérieur de tube $R_t = 0.1 \text{ mm}$ sont représentés sur la Figure IV- 19. Pour les débits d'eau, 6, 8 et $10 \text{ } \mu\text{L/min}$ injectés dans le système, la même loi pour K est utilisée avec $c = 1,1 \cdot 10^9$, $d = 100$ et $n = 4$. Pour le débit d'eau de $15 \text{ } \mu\text{L/min}$, les coefficients de K sont $c = 1,1 \cdot 10^8$, $d = 100$, $n = 4$. Les résultats numériques du modèle reproduisent assez correctement les résultats expérimentaux. La durée de l'étape 1 de formation d'une goutte est plus faible pour le test avec le débit d'eau le plus grand car le temps nécessaire pour atteindre la pression critique (étape 2) est moins long. Comme le débit d'eau injecté croît de $6 \text{ } \mu\text{L/min}$ à $15 \text{ } \mu\text{L/min}$, la durée de l'étape 1 décroît de 52 s à 13 s . La durée de l'étape 3 reste, quant à elle, globalement constante. Ainsi, quel que soit le débit d'eau injecté dans le système, lorsque la goutte grossit, le débit dans celle ci est le même. On retrouve donc le même type de résultats que ceux présentés sur

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

la Figure IV- 7. Les même tendances sont observables Figure IV- 20 où le rayon intérieur du tube est de 0.165 mm et Figure IV- 21 où le rayon intérieur du tube est de 0.2 mm.

Pour les essais présentés sur la Figure IV- 22 (resp. Figure IV- 23, Figure IV- 24 et Figure IV- 25), le débit d'eau injecté dans le système reste constant à 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ (resp. 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 15 $\mu\text{L}/\text{min}$) et différents rayons intérieur de tube sont testés. Les coefficients de pertes de charge K sont relativement proche d'un test à l'autre. Comme le suggérait l'étude de sensibilité, les valeurs des paramètres (c, d, n) sont très proches. Un coefficient K identique aurait pu être choisi pour tous les tests. Les triplets (c, d, n) permettant l'erreur minimum entre les résultats expérimentaux et numériques sont reportés Tableau IV - 4.

Sur chacune des quatre figures, la croissance de la goutte (étape 1) est la plus lente pour l'aiguille de plus gros rayon intérieur. Ainsi, pour un même débit le temps nécessaire pour atteindre cette pression critique est donc plus long lorsque le rayon de l'aiguille est plus grand. Cela s'explique par la hauteur à laquelle l'aiguille est positionnée, c'est-à-dire z_{syst} , et donc par la pression statique qui en résulte.

D'une part, la pression dans le système est égale à la pression initiale $P_{\text{syst}}(0)$, ajoutée à la surpression due au volume injecté dans le système pendant un certain temps T, voir équation (4.3):

$$P_{\text{syst}} = P_{\text{syst}}(0) + \Delta P = P_{\text{syst}}(0) + \int_0^T A \dot{V} dt = P_{\text{syst}}(0) + A \dot{V} T \quad 4.27.$$

D'autre part, la pression critique, atteinte lors de l'étape 2 de formation de la goutte, est définie grâce à la loi de Laplace : $P_{\text{critique}} = \frac{2\gamma}{R_e}$. Il s'agit de la pression maximale possible dans la goutte.

Lorsque la pression dans le système est égale à la pression critique, c'est-à-dire lors de l'étape 2 de formation de la goutte, la durée T de l'étape 1 peut être déterminée de la manière suivante. Cette durée T est dépendant du rayon du tube R_t et de la hauteur z_{syst} à laquelle l'aiguille est positionnée.

$$\begin{aligned} P_{\text{syst}} &= P_{\text{critique}} + \rho g z_{\text{syst}} \\ \Rightarrow P_{\text{syst}}(0) + A \dot{V} T &= P_{\text{critique}} + \rho g z_{\text{syst}} \\ \Rightarrow T &= \frac{\frac{2\gamma}{R_t} + \rho g z_{\text{syst}} - P_{\text{syst}}(0)}{A \dot{V}} \end{aligned} \quad 4.28.$$

Or, la pression critique diminue lorsque le rayon du tube augmente et la pression initiale augmente lorsque la hauteur z_{syst} augmente. Il est donc possible de trouver une combinaison "rayon du tube"/"hauteur d'aiguille" telle que la durée de l'étape 1 de formation de goutte augmente lorsque le rayon du tube augmente. Cela explique pourquoi, Figure IV- 22, Figure IV- 23, Figure IV- 24 et Figure IV- 25, la durée de l'étape 1 de formation des gouttes est plus longue pour les aiguilles de plus grand rayon

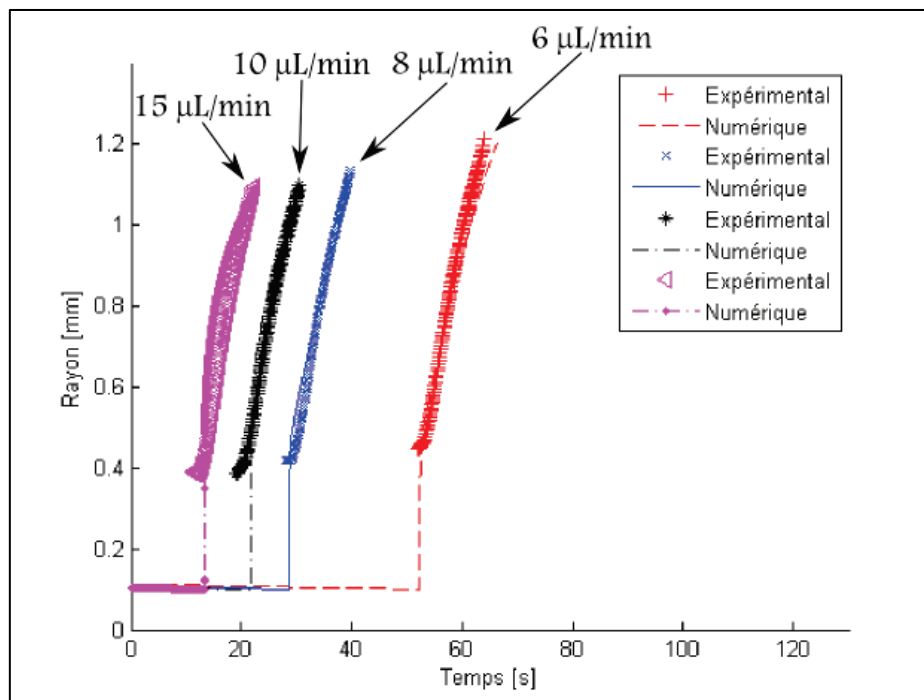


Figure IV- 19 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents débits d'eau pour un même rayon intérieur de tube 0.1 mm.

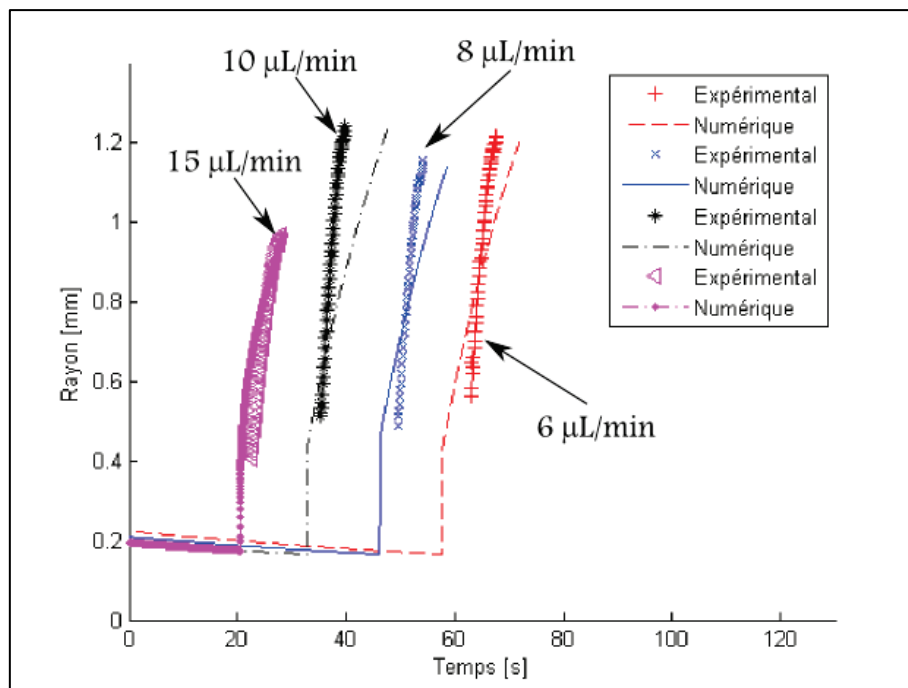


Figure IV- 20 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents débits d'eau pour un même rayon intérieur de tube 0.165 mm.

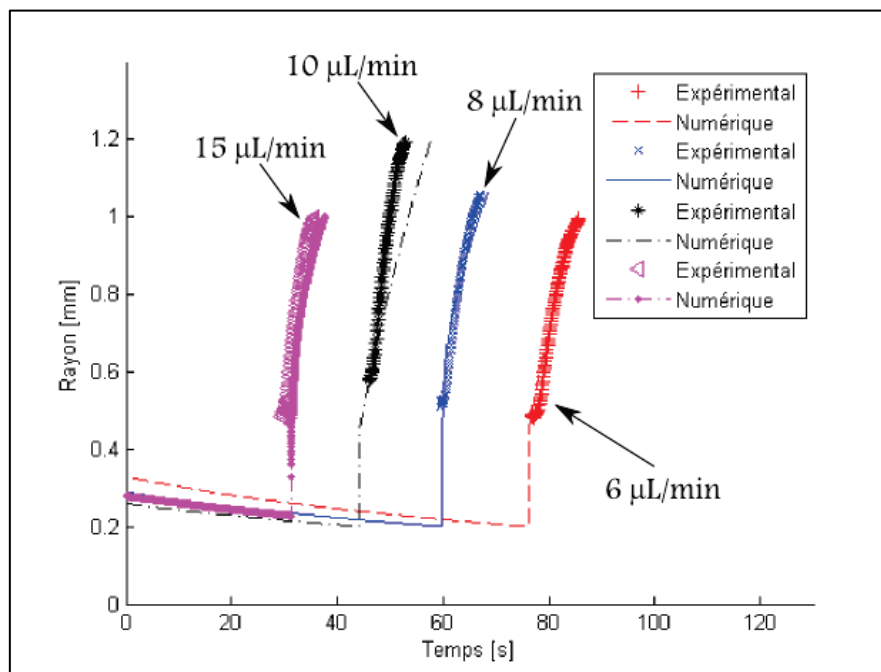


Figure IV- 21 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents débits d'eau pour un même rayon intérieur de tube 0.2 mm.

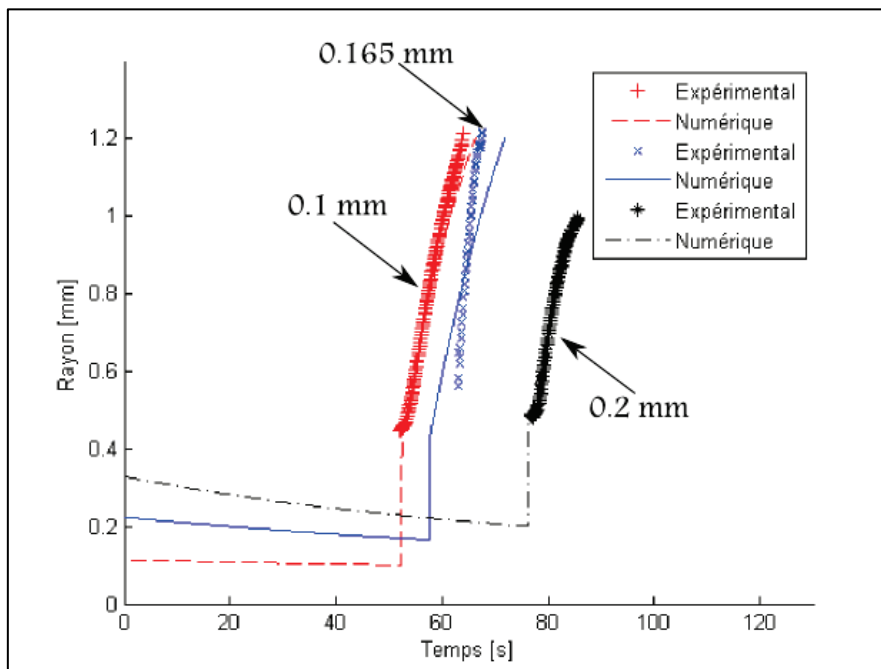


Figure IV- 22 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents rayons de tube pour un même débit d'eau de 6 $\mu\text{L}/\text{min}$.

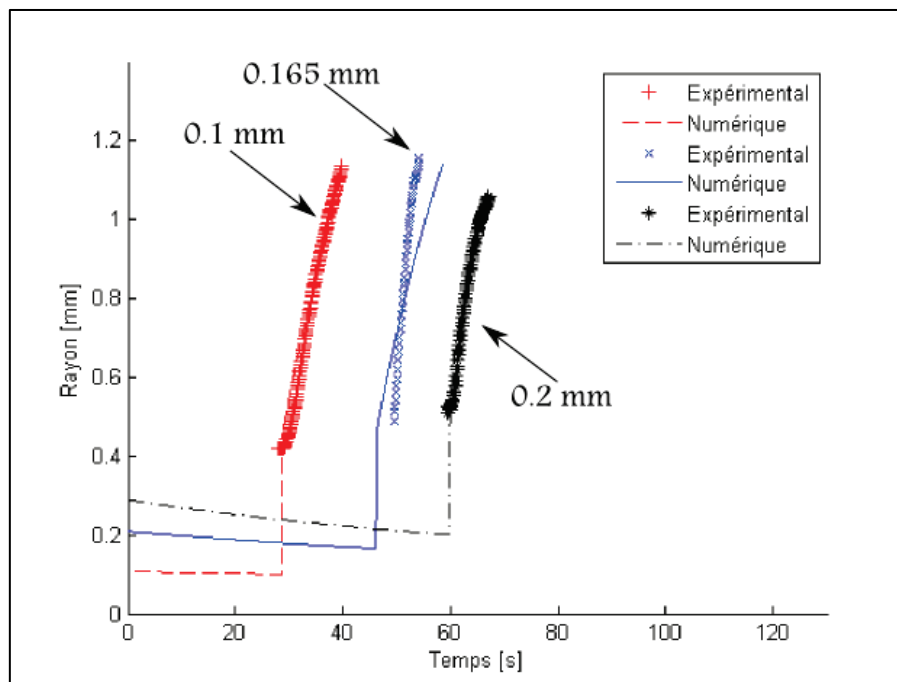


Figure IV- 23 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents rayons de tube pour un même débit d'eau de $8 \mu\text{L/min}$.

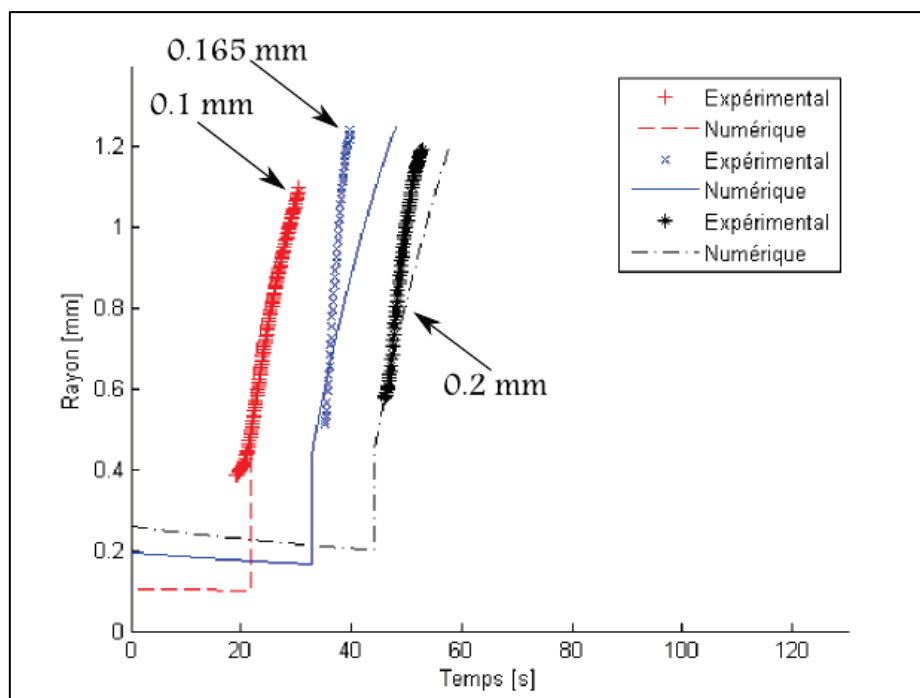


Figure IV- 24 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents rayons de tube pour un même débit d'eau de $10 \mu\text{L/min}$.

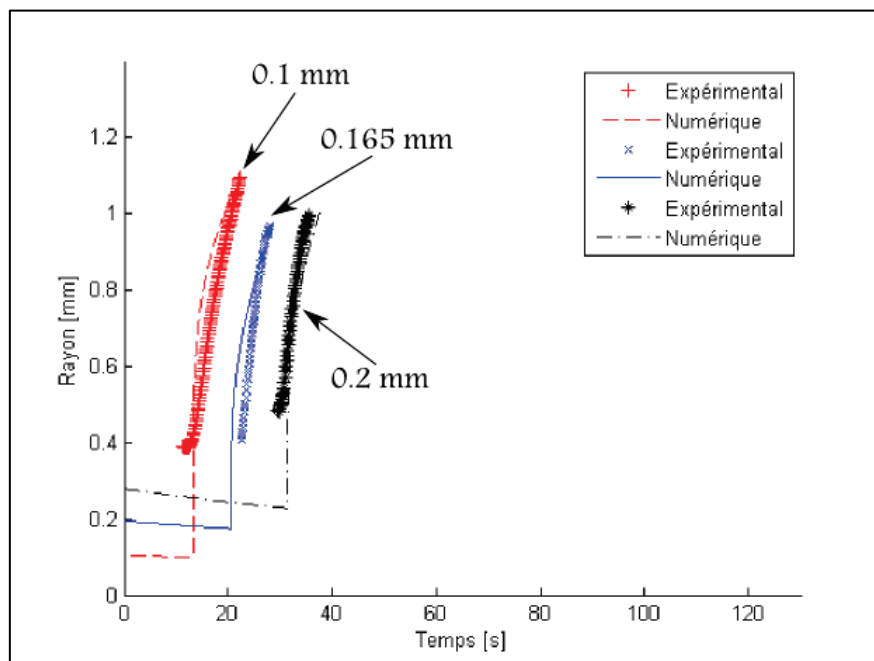


Figure IV- 25 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Différents rayons de tube pour un même débit d'eau de 15 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Rayon intérieur [mm]												
	0.1				0.165				0.2			
	Débit [μL/min]											
	6	8	10	15	6	8	10	15	6	8	10	15
c	1.1 10 ⁹	1.1 10 ⁹	1.1 10 ⁹	1.1 10 ⁷	2.1 10 ⁹	1.1 10 ⁹	2.1 10 ⁹	1.1 10 ⁹	1.1 10 ⁹	1 10 ⁸	8.1 10 ⁹	2.1 10 ⁹
d	100	100	100	100	100	100	100	200	100	100	100	100
n	4	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	5

Tableau IV - 4 : Triplet (c,d,n) du coefficient de pertes de charge K.

5.3. Détachement de plusieurs gouttes successivement

La Figure IV- 26 présente le rayon de plusieurs gouttes, formées les unes après les autres lors d'un test mené avec une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur et un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Le rayon des gouttes calculé numériquement est superposé au rayon obtenu expérimentalement.

Lorsque plusieurs gouttes sont formées les unes après les autres, un bilan de masse est effectué à la fin de la formation d'une goutte. Ce bilan de masse permet de vérifier si le volume de la goutte formé correspond au volume effectivement poussé. Si le volume de la goutte est inférieur au volume effectivement poussé, un volume reste stocké dans le système et la condition initiale permettant le calcul de la goutte suivante prendra en compte ce volume stocké. Si le volume de la goutte est supérieur au volume effectivement poussé, un volume est manquant. Dans ce modèle, le choix a été fait de faire remonter le ménisque de la goutte dans l'aiguille. La remontée du ménisque correspond

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

au volume manquant, le rayon de courbure de la goutte restant identique et égale à $R_{drop}(0)$. Le saut de pression observé numériquement Figure IV- 27 est due à cette remontée du ménisque. Avant qu'une nouvelle goutte puisse se former, le ménisque formé à l'intérieur de l'aiguille devra se déplacer jusqu'à la sortie de l'aiguille. Lorsque le ménisque se trouve de nouveau à la sortie de l'aiguille, les différentes étapes de formation d'une goutte (décrites section 2) peuvent être suivies.

La Figure IV- 27 présente la pression dans le système obtenue lors de ce même test. La pression dans le système calculé numériquement est également superposée à la pression obtenue expérimentalement. Un zoom est effectué au début de la formation de la deuxième goutte. Le volume numérique de la première goutte ayant été plus grand que le volume poussé dans le système, le ménisque est numériquement remonté dans l'aiguille, diminuant ainsi la hauteur d'eau. C'est pour cette raison que la pression calculée numériquement présente une discontinuité. L'eau injectée de façon continue dans le système permet au ménisque de redescendre dans l'aiguille, faisant ainsi augmenter la hauteur d'eau et dans le même temps la pression calculée.

Quel que soit le système, et donc quelle que soit la valeur du coefficient de compressibilité A , il existe un point d'équilibre tel que le volume effectivement poussé dans le système correspond au volume de la goutte. Le modèle proposé est donc très proche de la réalité expérimentale.

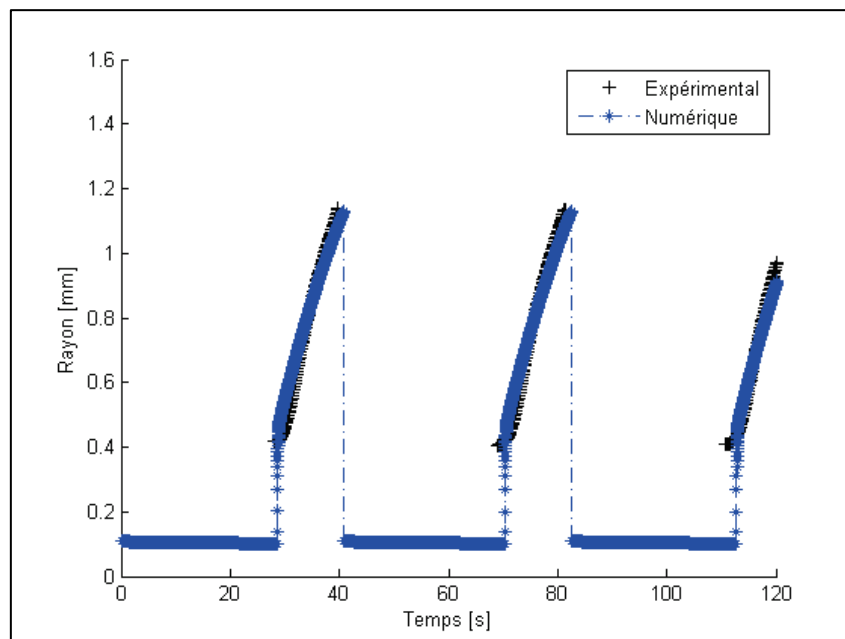


Figure IV- 26 : Rayon des gouttes en fonction du temps pour une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur et un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour plusieurs gouttes successives.

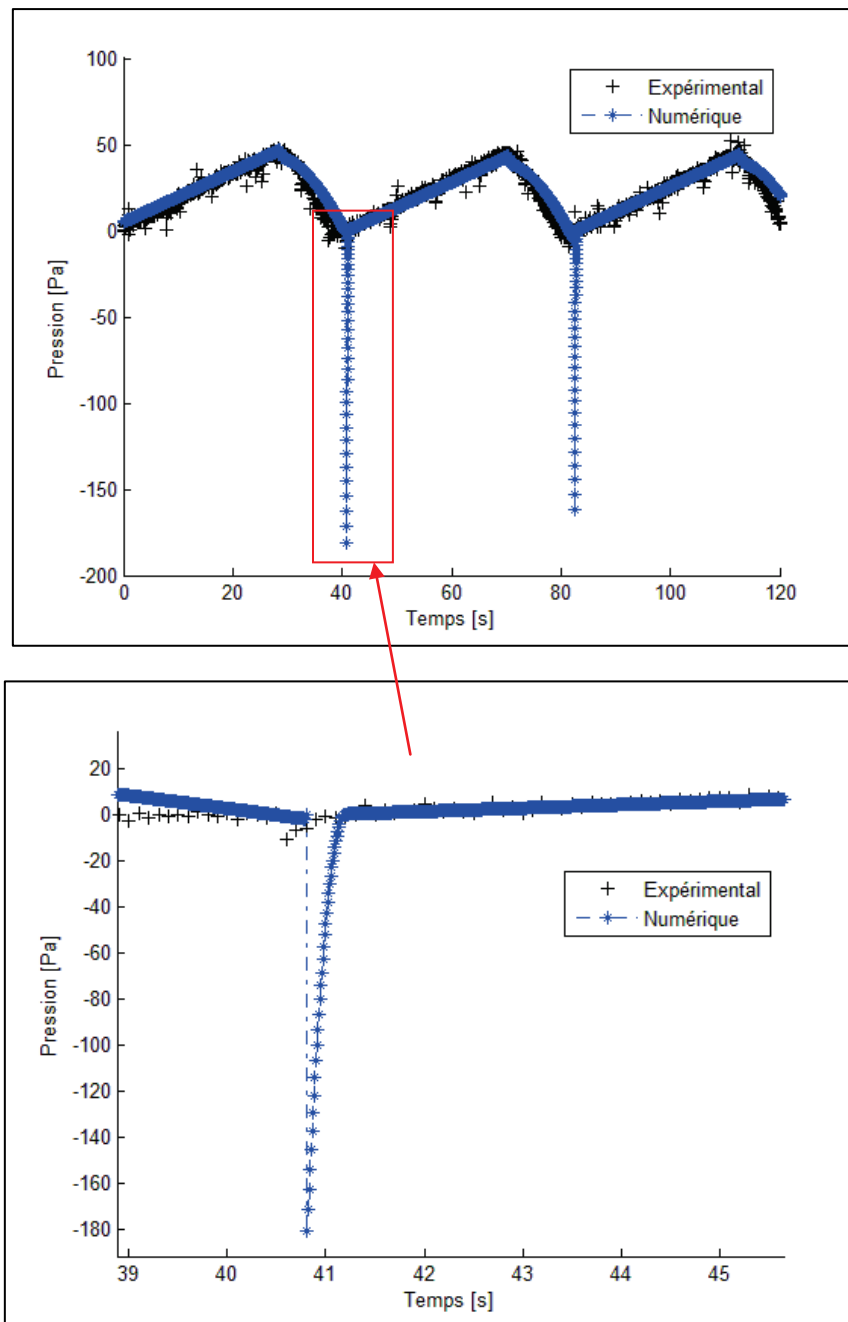


Figure IV- 27 : Pression dans le système en fonction du temps pour une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur et un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour plusieurs gouttes successives.

La Figure IV- 28 présente l'évolution de pression dans la goutte. Dans un premier temps, la pression augmente lentement, c'est l'étape 1 de formation de la goutte. Puis, lorsque la goutte commence à grossir, c'est-à-dire lors de l'étape 3 de la formation des gouttes, la pression dans la goutte chute brutalement. Cela s'explique par l'augmentation brutale du débit dans la goutte (voir Figure IV- 6).

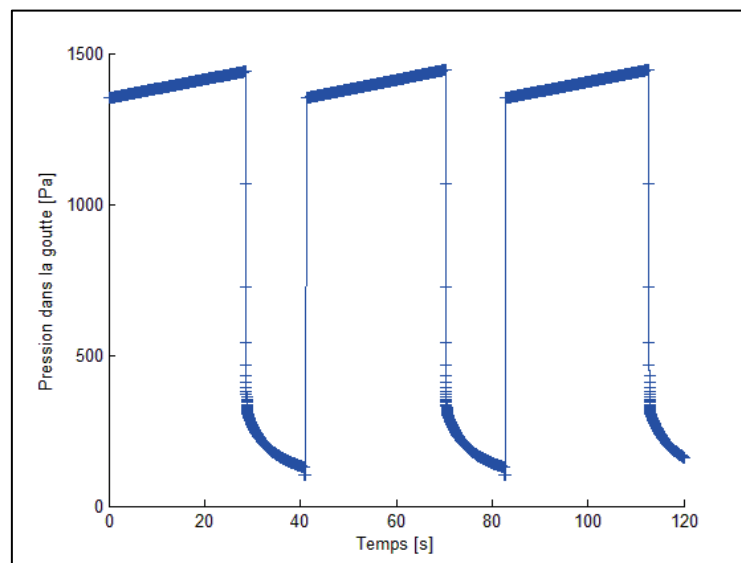


Figure IV- 28 : Pression dans la goutte en fonction du temps pour une aiguille de 0.1 mm de rayon intérieur et un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$.

5.4. Inertie du système

La Figure IV- 29 présente le débit expérimental dans la goutte lors du test mené avec un débit d'eau de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et une aiguille de rayon intérieur de 0.1 mm. Le débit dans la goutte calculé numériquement est également tracé. Lors du début de l'étape 3 de formation des gouttes, c'est-à-dire lorsque la goutte commence à grossir, le débit numérique est très supérieur au débit expérimental. Il se stabilise ensuite à une valeur proche des valeurs de débit expérimental. Ce résultat numérique n'est pas dû à la discontinuité de résolution entre l'étape 1 et l'étape 3 mais au fait que l'inertie de l'eau n'est pas prise en compte dans le modèle présenté dans ces travaux. En effet, il a été montré par Moebius et al. [64] que des oscillations d'interface autour d'un équilibre ont lieu lorsque les effets inertiels sont dominants. Ce rebond a également été décrit par Quéré et Raphaël [98].

Si l'inertie n'est pas prise en compte, le débit d'eau dans la goutte augmente très rapidement. Cela peut expliquer le fait que le coefficient de pertes de charge K soit très grand au début de la formation de la goutte. La prise en compte de l'inertie limiterait le débit d'eau dans la goutte au début de la formation de celle-ci. Quoiqu'il en soit, l'erreur commise en négligeant l'inertie est très courte dans le temps et à très peu d'impact sur le volume de la goutte, présenté Figure IV- 30. Ce coefficient K , appelé ici coefficient de pertes de charge semble à la fois, prendre en compte les pertes de charges, mais également contrebalancer le manque d'inertie dans ce modèle numérique. De plus, les auteurs [64] ayant pris en compte l'inertie dans leur modèle ont été contraints à de nombreuses simplifications afin de résoudre numériquement leur problème.

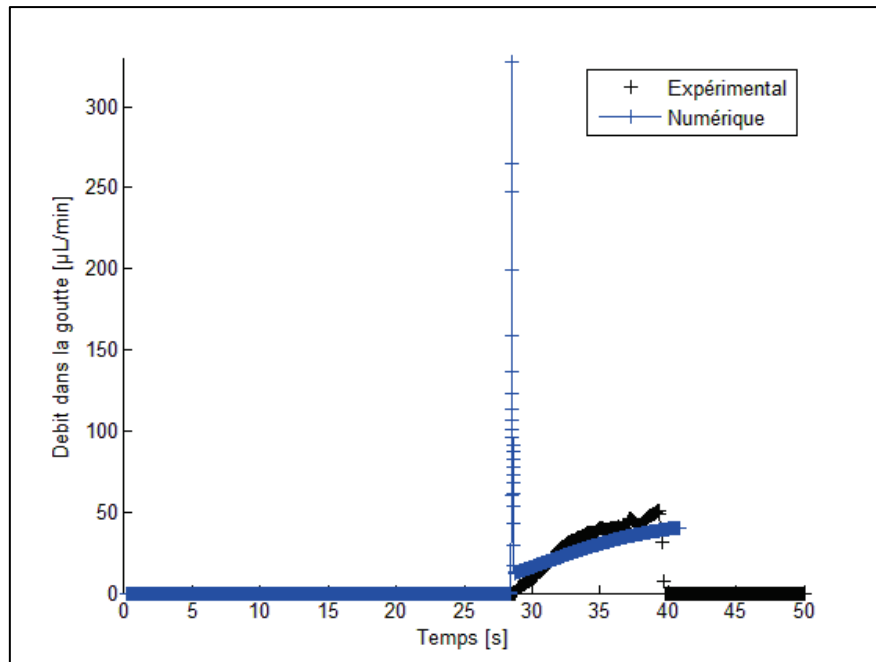


Figure IV- 29 : Débit dans la goutte en fonction du temps. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

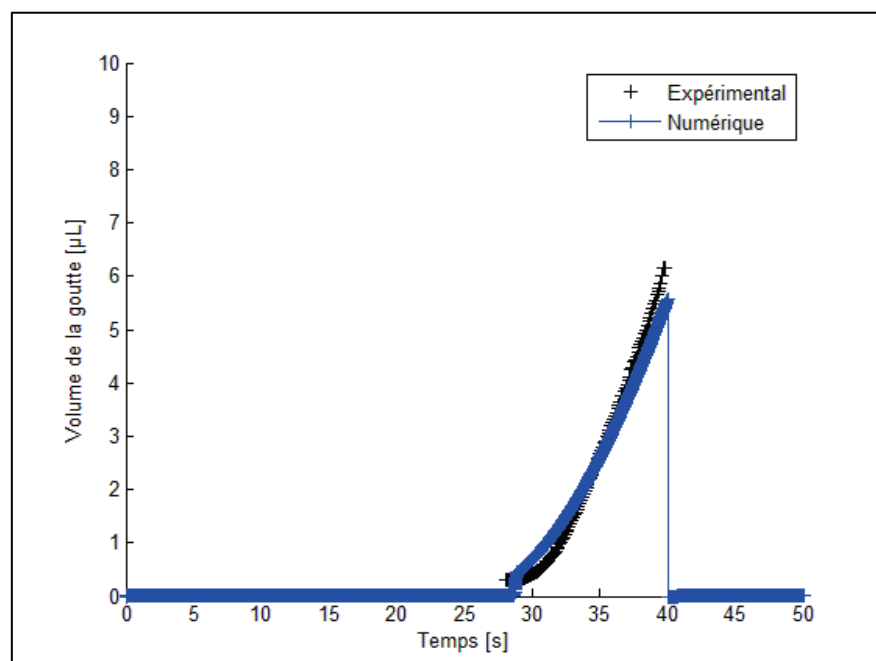


Figure IV- 30 : Volume dans la goutte en formation en fonction du temps. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, la dynamique éruptive de la formation d'une goutte a été mise en équation. La physique de ce phénomène est décrite par seulement quatre équations : la loi de Laplace, une loi de compressibilité, des pertes de charge et une fonction géométrique pour le calcul du volume de la goutte.

Chapitre IV : Transport éruptif à la sortie d'un pore

L'équation ainsi obtenue est résolue par deux méthodes différentes : la méthode du point fixe et la méthode résolvant l'équation de Riccati. Ces deux méthodes permettent l'obtention de résultats similaires. Le choix a donc été fait d'utiliser la « méthode de Riccati », qui donne une solution analytique, comme méthode de résolution. Les différents paramètres nécessaires à la résolution de l'équation, tels le rayon initial, le coefficient de compressibilité du système, le coefficient de pertes de charge et la condition de détachement des gouttes, ont également été décrits et explicités.

L'effet de la variation des débits d'eau et du rayon des aiguilles a été étudié numériquement et expérimentalement. La modélisation numérique reproduit très correctement la dynamique éruptive des résultats expérimentaux. La formation successive de gouttes a également été modélisée et reproduit fidèlement les variations de rayons des gouttes et de pression dans le système. Une analyse plus approfondie pourra être faite ultérieurement afin de dissocier les effets respectifs des pertes de charges et de l'inertie du système au début de la formation de la goutte.

Dans le contexte du transport de l'eau liquide dans un milieu poreux, et plus particulièrement dans le cas d'une GDL, une sortie en goutte impose une variation de pression qui peut interagir avec l'écoulement à l'intérieur du milieu poreux. Ces interactions possibles entre une goutte en formation et la goutte voisine sont étudiées dans le chapitre suivant.

Chapitre V

Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

Sommaire

1.	Dispositif expérimental et post traitement.....	116
1.1.	Appareils de mesures et synchronisation	116
1.2.	Formation des gouttes et post-traitement	117
2.	Modélisation du système à deux gouttes	121
2.1.	Equations mises en jeu.....	121
2.2.	Paramètres du modèle.....	125
2.2.1.	Conditions initiales	125
2.2.2.	Coefficient de compressibilité A.....	126
2.2.3.	Coefficient de pertes de charge K	126
2.2.4.	Condition de détachement.....	126
3.	Résultats numériques.....	127
3.1.	Gouttes formées alternativement.....	127
3.2.	Gouttes formées simultanément	129
3.3.	Etude paramétrique de l'oscillateur capillaire	132
4.	Conclusion	138

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

L'eau produite du côté cathodique de la pile, traverse la GDL en empruntant des chemins préférentiels. Ces chemins peuvent être connectés entre eux. Lorsqu'une goutte se forme à la surface de la GDL, des variations soudaines de pressions peuvent entraîner des écoulements au sein de la GDL, d'un chemin préférentiel vers l'autre.

Dans ce chapitre V, le modèle numérique proposé dans le chapitre IV est complété. Deux chemins préférentiels sont représentés par deux capillaires couplés. La résolution des équations mises en jeu permet de mettre en évidence l'oscillation de formation des gouttes entre les deux capillaires couplés comme évoqué dans le chapitre bibliographique section 3.2.

Dans un premier temps, le dispositif expérimental utilisé est rappelé et le post-traitement appliqué aux résultats expérimentaux est décrit. Puis, dans un deuxième temps, les équations et les conditions initiales utilisées dans le modèle sont explicitées. Les résultats numériques de cet oscillateur capillaire sont ensuite présentés et comparés aux résultats expérimentaux.

1. Dispositif expérimental et post traitement

1.1. Appareils de mesures et synchronisation

Dans ce chapitre, le dispositif expérimental schématisé Figure V - 1, est similaire à celui présenté dans le chapitre précédent. Il est composé d'un pousse seringue, d'un capteur de pression différentielle, d'une caméra et de deux aiguilles. Le capteur de pression permet de connaître les variations de pression dans le circuit d'eau à une fréquence de 10 Hz. Il mesure une pression statique. La caméra Prosilica GE est également utilisée avec une fréquence de 10 Hz, sa résolution est de 200 x 360 pixels. Un logiciel d'acquisition permet de contrôler le pousse seringue et d'obtenir des images et un signal de pression de façon synchronisée. Les rayons intérieurs des aiguilles utilisées sont 0.1, 0.165, 0.33 mm. Des aiguilles de rayon plus petit ne sont pas commercialisées et des aiguilles de rayon plus important se rapprocheraient de la longueur capillaire, l'écoulement ne serait alors plus principalement régi par les forces capillaires. Les aiguilles sont positionnées l'une toujours plus basse que l'autre. Les bulles sont soigneusement enlevées du circuit d'eau et un colorant fluorescent est utilisé afin de visualiser correctement les gouttes d'eau.

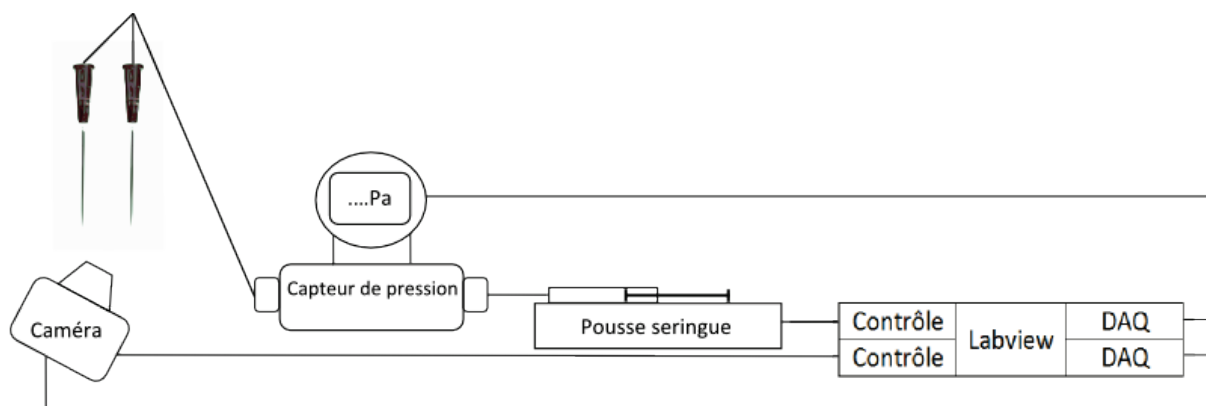


Figure V - 1 : Schéma du dispositif expérimental.



Figure V - 2 : Photo des deux aiguilles hydrauliquement couplées.

1.2. Formation des gouttes et post-traitement

Le test détaillé ci-dessous a été réalisé avec des aiguilles de 0.1 et 0.165 mm de rayon intérieur. La Figure V - 3 présente les images prises pendant ce test. L'aiguille de droite est la plus fine avec un rayon intérieur de 0.1 mm. Elle est positionnée plus basse que l'aiguille de gauche dont le rayon intérieur est 0.165 mm. Le débit d'eau utilisé est de 6 $\mu\text{L}/\text{min}$, ce qui correspond, pour une application pile, à une densité de courant de 1.1 A/cm^2 (voir chapitre II, section 2.).

La Figure V - 3 (a) présente la formation de la première goutte sortant par l'aiguille la plus basse. Figure V - 3 (b) présente la formation de la seconde goutte. Chaque image est divisée en deux, afin de pouvoir distinguer les deux aiguilles et ainsi déterminer le rayon des gouttes expérimentales. Chaque demi-image est ensuite analysée séparément. Comme dans le chapitre précédent, les images sont binarisées (Figure V - 4 (a)) et une recherche du cercle approximant la goutte est effectuée (Figure V - 4 (b)). Lorsque la goutte est en forme de calotte sphérique, c'est-à-dire lorsqu'elle est à l'étape 1 de sa formation (les différentes étapes de formation des gouttes sont décrites chapitre IV section 2), les parois de l'aiguille perturbent la détermination d'un rayon. Celui-ci ne peut donc pas être mesuré.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

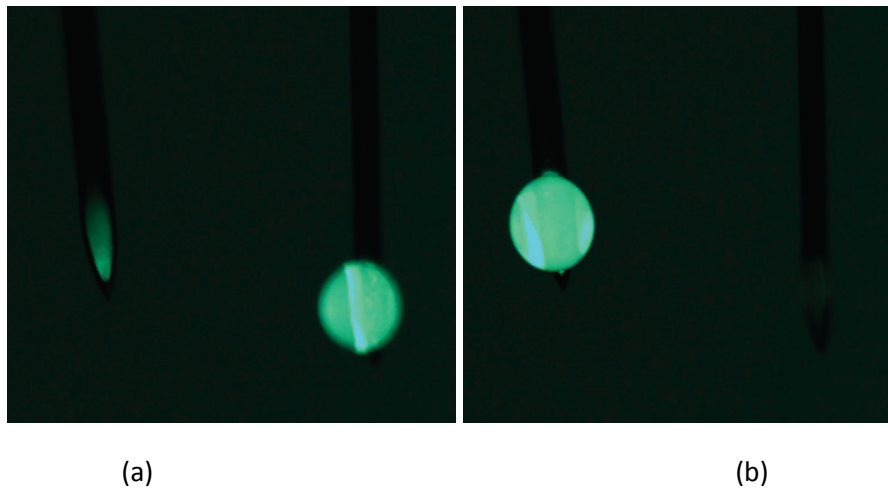


Figure V - 3 : (a) Formation de la première goutte (b) Formation de la seconde goutte.

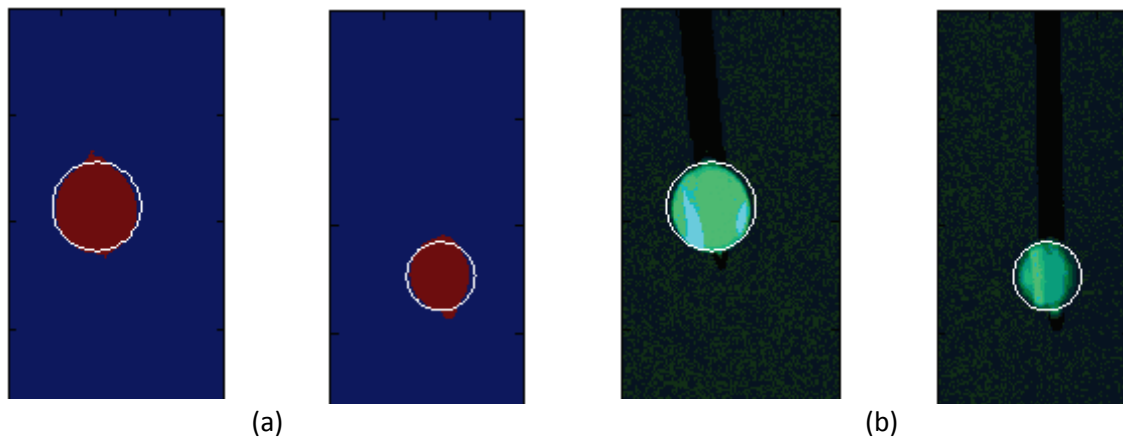


Figure V - 4 : (a) Image binarisées (b) Cercle approximant la goutte à la sortie de chaque aiguille.

Sur la Figure V - 5, le signal de pression d'eau obtenu lors de ce test, est tracé en fonction du temps. Il est superposé au rayon de chaque goutte déterminé par l'analyse d'images. Le cycle de formation des gouttes décrit dans le chapitre IV section 2 est visible :

- Etape ① : La pression augmente car de l'eau est injectée dans le système mais aucune goutte ne se forme.
- Point ② : La pression maximale est atteinte. Le rayon de courbure de la goutte est égal au rayon intérieur du tube $R_{drop} = R_t$.
- Etape ③ : La goutte sortant de l'aiguille la plus basse se forme. Le rayon de la goutte augmente et la pression dans le système diminue. Cette dernière ne diminue pas jusqu'à la pression de départ, le "déstockage" d'énergie mécanique n'est pas complet.

Les étapes de formation d'une goutte se reproduisent ensuite pour former la seconde goutte.

- Etape ① bis : La pression augmente mais aucune goutte ne se forme.
- Point ② bis : La pression maximale est atteinte.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

- Etape ③bis : La pression diminue lorsque le rayon de la goutte augmente. La formation de la seconde goutte a permis un déstockage complet car la pression dans le système est redescendu plus bas, à un niveau légèrement inférieur à celui en $t=0$.

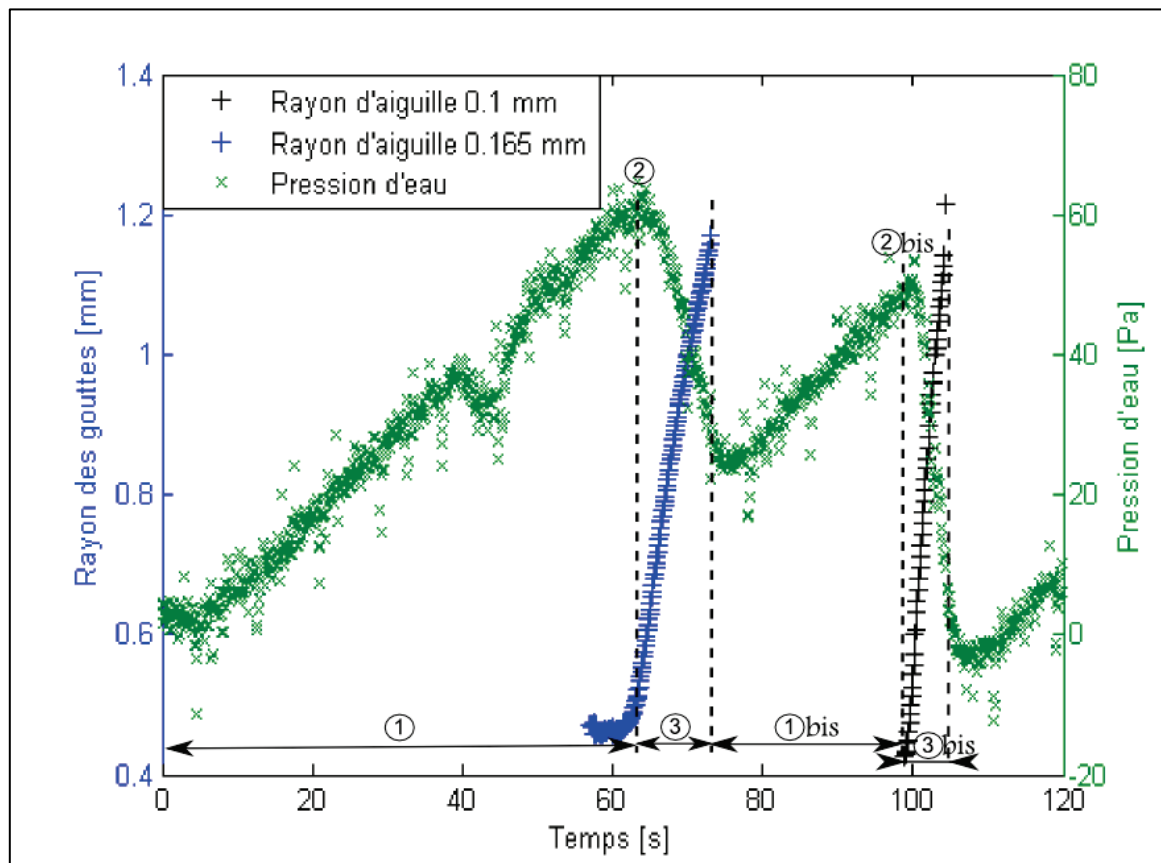


Figure V - 5 : Rayon des deux gouttes et signal de pression dans la cavité d'eau en fonction du temps.

Une grande variété de configurations d'éruption de goutte peut être obtenue expérimentalement. Les gouttes peuvent se former à la sortie d'un capillaire puis de l'autre de façon alternative. Cette oscillation de formation des gouttes à la sortie d'un capillaire, puis d'un autre, est ici appelée "oscillateur capillaire". Les gouttes peuvent également se former en même temps à la sortie des deux capillaires.

La Figure V - 6, présente les résultats d'un essai mené avec deux aiguilles de 1 mm de diamètre extérieur. Les aiguilles ne sont pas perpendiculaires au sol et les débits utilisés sont 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour le graphique du dessus et 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour le graphique du dessous. Les deux graphiques présentent le signal de pression dans la cavité d'eau. La sortie des gouttes oscillent entre les deux aiguilles. Lorsque le débit d'eau est de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, les gouttes sortent 25 fois par l'aiguille la plus basse puis 1 fois par l'aiguille la plus haute. Lorsque le débit d'eau est de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$, les gouttes sortent 5 fois par l'aiguille la plus basse et 1 fois par l'aiguille la plus haute. Lorsque l'écoulement est établi, le phénomène est répétable.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

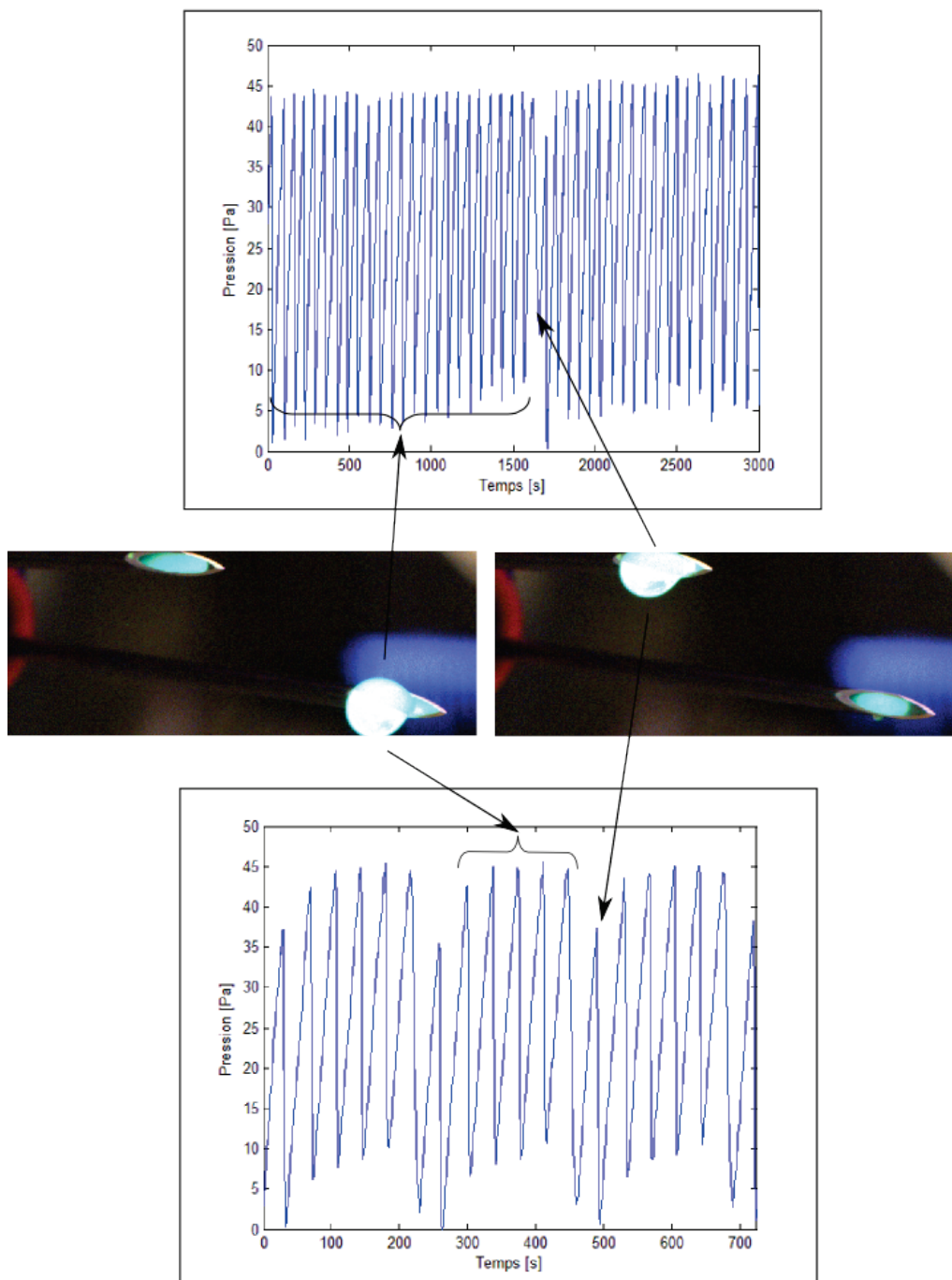


Figure V - 6 : Signaux de pression en fonction du temps pour deux débits d'eau ($20\mu\text{L}/\text{min}$ au dessus, $40\mu\text{L}/\text{min}$ au dessous).

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

2. Modélisation du système à deux gouttes

Les éléments considérés dans l'étude numérique menée dans ce chapitre sont schématisés sur la Figure V - 7. Le système est composé d'une part, d'une seringue, du capteur de pression, des tubes de connexion et de deux aiguilles et d'autre part, des gouttes appelées goutte 2 et goutte 3.

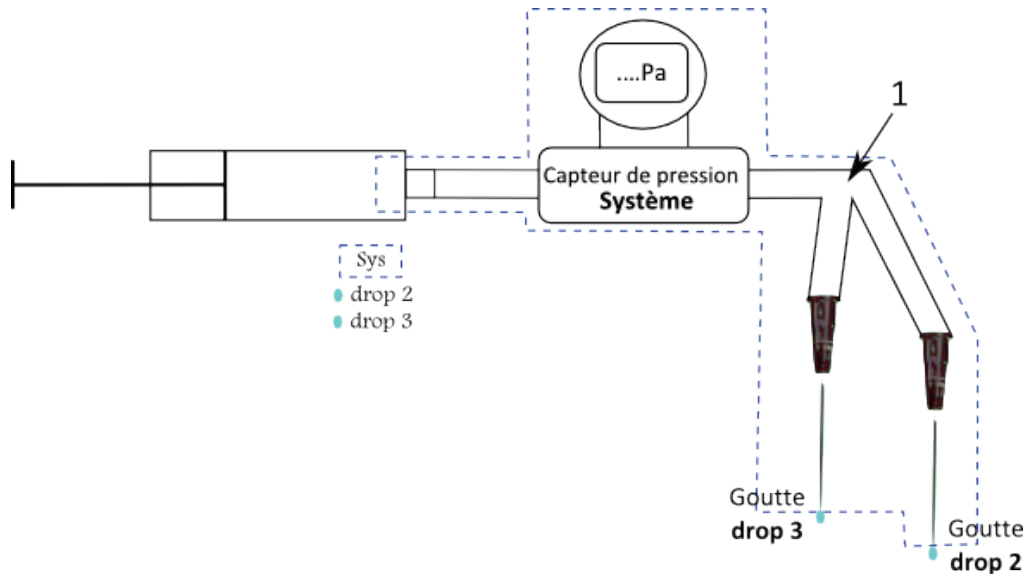


Figure V - 7 : Schéma du système étudié.

2.1. Equations mises en jeu

Dans une configuration où deux capillaires sont couplés, la loi de Laplace, la compressibilité, les pertes de charge ainsi que la géométrie des gouttes ont la même influence que lorsqu'une goutte se forme seule. Ces quatre équations sont rappelées ci-dessous :

Loi de Laplace appliquée à chaque goutte :

$$P_{drop-2} - P_{atm} = \frac{2\gamma}{R_{drop-2}} \quad 5.1.1.$$

$$P_{drop-3} - P_{atm} = \frac{2\gamma}{R_{drop-3}} \quad 5.1.2.$$

Avec

- P_{drop-i} : pression dans la goutte i [Pa]
- P_{atm} : pression atmosphérique [Pa]
- γ : tension de surface liquide/gaz [mN/m]
- R_{drop-i} : rayon de courbure de la goutte i [mm]

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

Loi de compressibilité du système :

$$\Delta P = A \Delta V \Rightarrow \dot{P}_{syst} = A (\dot{V}_{syst} - \dot{V}_{drop-2} - \dot{V}_{drop-3}) \quad 5.2.$$

Avec

- P_{syst} : pression dans le système [Pa]
- \dot{V}_{syst} : débit injecté dans le système [$\mu\text{L}/\text{min}$]
- \dot{V}_{drop-i} : débit d'eau dans la goutte i [$\mu\text{L}/\text{min}$]

Pertes de charge dans chaque capillaire :

Les pertes de charges présentes dans le système sont déterminées grâce à la relation de Bernoulli calculée entre le système et chacune des gouttes :

$$P_{syst} + \rho g z_{syst} + \rho \frac{v_{syst}^2}{2} - P_{drop-i} - \rho g z_{drop-i} - \rho \frac{v_{drop-i}^2}{2} = PDC \quad 5.3.1.$$

Avec

- P_{syst} : pression dans le système [Pa]
- ρ : masse volumique de l'eau [kg/m^3]
- g : accélération de pesanteur [m/s^2]
- z_{syst} : hauteur du capteur de pression [m]
- v_{syst} : vitesse du fluide au niveau du capteur de pression [m/s]
- P_{drop-i} : pression à l'intérieur de la goutte i [Pa]
- z_{drop-i} : hauteur du ménisque de la goutte i [m]
- v_{drop-i} : vitesse du fluide dans la goutte i [m/s]

Pour les mêmes raisons que dans le chapitre IV section 3.2.3, les variations d'énergie cinétique $\rho v_{syst} \dot{V}_{syst}$ et $\rho v_{drop} \dot{V}_{drop}$ sont négligées ainsi que la variation d'énergie potentielle $\rho g \dot{z}_{syst}$. L'énergie potentielle de départ $\rho g z_{syst}$ est, quant à elle, prise en compte.

De même que dans le chapitre IV section 3.2.3, le coefficient de pertes de charges est multiplié par le débit dans la goutte \dot{V}_{drop} . Dans un système à deux gouttes, les équations décrivant les pertes de charge sont donc les suivantes :

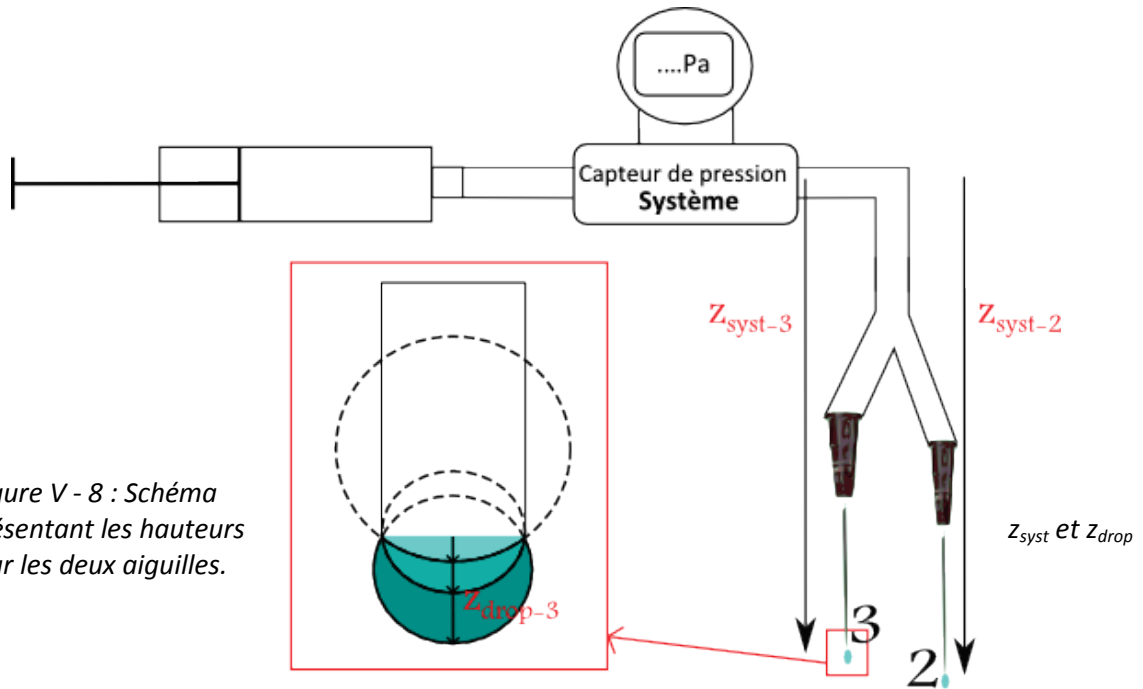
Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

$$P_{syst} = P_{drop-2} + \dot{V}_{drop-2} K_2 + \rho g (z_{syst-2} - z_{drop-2}) \quad 5.3.2.$$

$$P_{syst} = P_{drop-3} + \dot{V}_{drop-3} K_3 + \rho g (z_{syst-3} - z_{drop-3}) \quad 5.3.3.$$

Avec

- P_{syst} : pression dans le système [Pa]
- P_{drop-i} : pression à l'intérieur de la goutte i [Pa]
- \dot{V}_{drop-i} : débit d'eau à l'intérieur de la goutte i [$\mu\text{L}/\text{min}$]
- K_i : coefficient de pertes de charge dépendant du débit à l'intérieur de la goutte i
- z_i : hauteur entre le capteur et la sortie de l'aiguille i [m]
- g : accélération de pesanteur [m/s^2]



Fonction géométrique :

Elle permet de calculer la variation de volume de chaque goutte.

$$\dot{V}_{drop-2} = \dot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2} \quad 5.4.1.$$

$$\dot{V}_{drop-3} = \dot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3} \quad 5.4.2.$$

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

Avec

- \dot{V}_{drop-i} : débit d'eau à l'intérieur de la goutte i [$\mu\text{L}/\text{min}$]
- $\dot{f}(R_{drop-i})$: fonction géométrique
- \dot{R}_{drop-i} : dérivée du rayon de courbure de la goutte i [mm/s]

D'une part, les équations (5.1.1), (5.2) et (5.4.1) sont utilisées dans l'équation (5.3.3) afin d'obtenir l'équation (5.5.1) à résoudre :

$$\begin{aligned}\dot{P}_{syst} &= \dot{P}_{drop-2} + \dot{K}_2 \dot{V}_{drop-2} + K_2 \ddot{V}_{drop-2} \\ \Rightarrow A (\dot{V}_{syst} - \dot{V}_{drop-2} - \dot{V}_{drop-3}) &= -\frac{2\gamma}{R_{drop-2}^2} \dot{R}_{drop-2} + \dot{K}_2 \dot{V}_{drop-2} + K_2 \ddot{V}_{drop-2} + \rho g \dot{z}_{drop-2} \\ \Rightarrow A (\dot{V}_{syst} - \dot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2} - \dot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3}) \\ &= -\frac{2\gamma}{R_{drop-2}^2} \dot{R}_{drop-2} + \dot{K}_2 \dot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2} \\ &\quad + K_2 (\ddot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2}^2 + \dot{f}(R_{drop-2}) \ddot{R}_{drop-2}) + \rho g \dot{z}_{drop-2} \\ \Rightarrow K_2 \dot{f}(R_{drop-2}) \ddot{R}_{drop-2} + \left(K_2 \ddot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2} + (A + \dot{K}_2) \dot{f}(R_{drop-2}) - \frac{2\gamma}{R_{drop-2}^2} \right) \dot{R}_{drop-2} \\ &\quad - A \dot{V}_{syst} + \rho g \dot{z}_{drop-2} = -A \dot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3}\end{aligned}\tag{5.5.1}$$

Avec

- K : coefficient de pertes de charge
- $f(R)$: fonction géométrique dépendante du rayon de courbure de la goutte
- R : rayon de courbure de la goutte [mm]
- A : coefficient de compressibilité
- γ : tension de surface [mN/m]
- \dot{V}_{syst} : débit injecté dans le système [$\mu\text{L}/\text{min}$]

D'autre part, les équations (5.1.2), (5.2) et (5.4.2) sont utilisées dans l'équation (5.3.4) afin d'obtenir l'équation (5.5.2) à résoudre :

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

$$\begin{aligned}
 \dot{P}_{syst} &= \dot{P}_{drop-3} + \dot{K}_3 \dot{V}_{drop-3} + K_3 \ddot{V}_{drop-3} \\
 \Rightarrow A (\dot{V}_{syst} - \dot{V}_{drop-2} - \dot{V}_{drop-3}) &= -\frac{2\gamma}{R_{drop-3}^2} \dot{R}_{drop-3} + \dot{K}_3 \dot{V}_{drop-3} + K_3 \ddot{V}_{drop-3} + \rho g \dot{z}_{drop-3} \\
 \Rightarrow A (\dot{V}_{syst} - \dot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2} - \dot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3}) \\
 &= -\frac{2\gamma}{R_{drop-3}^2} \dot{R}_{drop-3} + \dot{K}_3 \dot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3} \\
 &\quad + K_3 (\ddot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3}^2 + \dot{f}(R_{drop-3}) \ddot{R}_{drop-3}) + \rho g \dot{z}_{drop-3} \\
 \Rightarrow K_3 \dot{f}(R_{drop-3}) \ddot{R}_{drop-3} &+ \left(K_3 \ddot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3} + (A + \dot{K}_3) \dot{f}(R_{drop-3}) - \frac{2\gamma}{R_{drop-3}^2} \right) \dot{R}_{drop-3} \\
 &- A \dot{V}_{syst} + \rho g \dot{z}_{drop-3} = -A \dot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2}
 \end{aligned} \tag{5.5.2}$$

Les équations (5.5.1) et (5.5.2) sont donc des équations couplées à deux inconnues R_{drop-2} et R_{drop-3} , elles sont regroupées dans le système d'équation 5.5.3. Afin de pouvoir résoudre ces deux équations au pas de temps t , les termes de couplage et les termes non linéaires sont explicités au pas de temps précédent $t-1$. Les effets du pas de temps ont été étudiés dans le chapitre IV section 3.3.1. Cette approximation permet de résoudre les deux équations en utilisant la méthode de Riccati décrite dans le chapitre précédent.

$$\left\{ \begin{aligned}
 &K_2 \dot{f}(R_{drop-2}) \ddot{R}_{drop-2} + \left(K_2 \ddot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2} + (A + \dot{K}_2) \dot{f}(R_{drop-2}) - \frac{2\gamma}{R_{drop-2}^2} \right) \dot{R}_{drop-2} \\
 &\quad - A \dot{V}_{syst} + \rho g \dot{z}_{drop-3} = -A \dot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3} \\
 &K_3 \dot{f}(R_{drop-3}) \ddot{R}_{drop-3} + \left(K_3 \ddot{f}(R_{drop-3}) \dot{R}_{drop-3} + (A + \dot{K}_3) \dot{f}(R_{drop-3}) - \frac{2\gamma}{R_{drop-3}^2} \right) \dot{R}_{drop-3} \\
 &\quad - A \dot{V}_{syst} + \rho g \dot{z}_{drop-3} = -A \dot{f}(R_{drop-2}) \dot{R}_{drop-2}
 \end{aligned} \right. \tag{5.5.3}$$

2.2. Paramètres du modèle

2.2.1. Conditions initiales

Le système d'équations à résoudre est composé de deux équations différentielles d'ordre 2. Afin de pouvoir résoudre ce système d'équations, quatre conditions initiales sont nécessaires.

Au temps T_0 , les variations des rayons de courbure des deux gouttes sont très faibles, ce qui permet d'écrire $\dot{R}_{drop-2}(0) = 0$ et $\dot{R}_{drop-3}(0) = 0$.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

Les rayons de courbure initiaux $R_{drop-2}(0)$ et $R_{drop-3}(0)$ sont, quant à eux, identifiés afin que la durée numérique de l'étape 1 de formation des gouttes soit la plus proche possible de la durée expérimentale. En effet, le système étant couplé, il n'existe pas de manière explicite pour trouver ces rayons initiaux.

2.2.2. Coefficient de compressibilité A

Le coefficient de compressibilité A est un paramètre intrinsèque au système. Il est identifié grâce aux données expérimentales. La détermination du coefficient de compressibilité est détaillée chapitre IV section 4.2.

2.2.3. Coefficient de pertes de charge K

Le coefficient de pertes de charge K dépend de la configuration expérimentale étudiée. Cependant, aucune solution théorique n'existe car l'écoulement n'est stable, ni temporellement, ni spatialement. Par ailleurs, comme discuté dans le chapitre IV, ce coefficient permet de prendre en compte partiellement l'inertie des masses d'eau déplacées. Afin de déterminer ce coefficient de pertes de charge, la loi phénoménologique suivante a été choisie :

$$K = \frac{c}{\dot{V}_{drop}^n} + d \quad 5.6.$$

Le coefficient K est composé de trois constantes (c, d, n) et est une fonction du débit d'eau dans la goutte \dot{V}_{drop} . Un coefficient de pertes de charge K différent est utilisé dans chaque capillaire. La valeur optimale du coefficient de pertes de charge est identifiée pour chaque capillaire de façon séparée. La détermination du coefficient de pertes de charge K est détaillée chapitre IV sections 4.3 et 5.1.

2.2.4. Condition de détachement

Le rayon maximum qu'une goutte atteint expérimentalement est déterminé par analyse d'image. Ce rayon maximum est la condition de détachement de la goutte calculée numériquement. Ainsi, lorsque le rayon de la goutte calculée numériquement atteint le rayon maximal de la goutte obtenue expérimentalement, la goutte numérique se détache.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

3. Résultats numériques

Le modèle est validé dans deux configurations fréquemment rencontrées. Dans la première configuration, les gouttes se forment l'une après l'autre à la sortie des capillaires. Dans la seconde configuration, deux gouttes se forment en même temps à la sortie des deux capillaires.

3.1. Gouttes formées alternativement

Ce paragraphe présente les résultats du test effectué avec les capillaires de rayon intérieur de 0.1 et 0.165 mm et un débit d'eau injecté dans le système $\dot{m}_{H_2O} = 6 \mu\text{L}/\text{min}$. Les valeurs des paramètres utilisés pour ce test sont regroupées dans le Tableau V - 1. Le coefficient A est déterminé grâce à la méthode décrite chapitre IV section 4.1. Les hauteurs des aiguilles n'ayant pas été mesurées expérimentalement, ces valeurs sont choisies pour que les résultats expérimentaux et numériques soient les plus proches possible. Pour chaque aiguille le coefficient K utilisé est celui déterminé dans le cas d'une aiguille seule.

La Figure V - 9 (a) présente l'évolution des rayons des gouttes sortant de chaque capillaire. L'aiguille ayant le plus petit rayon (0.1 mm) étant positionnée plus bas que l'aiguille ayant le rayon plus grand (0.165 mm), comme schématisé Figure V - 9 (b). Une goutte sort donc dans un premier temps du capillaire plus petit car la hauteur d'eau rend la pression plus élevée dans cette goutte, dont l'aiguille est positionnée plus basse. Puis une autre goutte sort du capillaire plus grand. Les résultats numériques reproduisent correctement la dynamique observée expérimentalement. La goutte numérique sort d'abord du capillaire le plus petit et ensuite du capillaire le plus grand. Les incertitudes des rayons dues à l'analyse d'image pouvant être importantes, la robustesse du modèle est préférée à une précision à la seconde près ou au millimètre près. C'est pour cette raison que, sur les graphiques présentés Figure V - 9 et Figure V - 10, les résultats numériques ne se superposent pas toujours aux résultats expérimentaux.

La Figure V - 10 présente les signaux de pressions expérimentale et numérique. Le signal de pression numérique lors de la formation et du détachement de la première goutte est superposé au signal de pression expérimental. Lors de la formation de la seconde goutte, le signal de pression numérique augmente plus que le signal de pression expérimental. Cela est dû au fait que l'étape 1 de la formation de la goutte est trop longue. La Figure V - 9 montre également que la seconde goutte numérique se forme plus tard que la goutte expérimentale. Malgré cette étape trop longue, le bon volume d'eau est éjecté car le signal de pression numérique se superpose de nouveau au signal expérimental autour de 110 secondes.

	Système	Goutte 2			Goutte 3		
A	11	-			-		
Z [cm]	-	19.29			13.59		
$R_{drop}(0)$ [mm]	-	0.1065			0.17955		
K	-	c	d	n	c	d	n
		10^9	100	4	10^9	100	4

Tableau V - 1 : Valeurs des paramètres utilisées pour le test avec un débit $\dot{m}_{H_2O} = 6 \mu\text{L}/\text{min}$.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

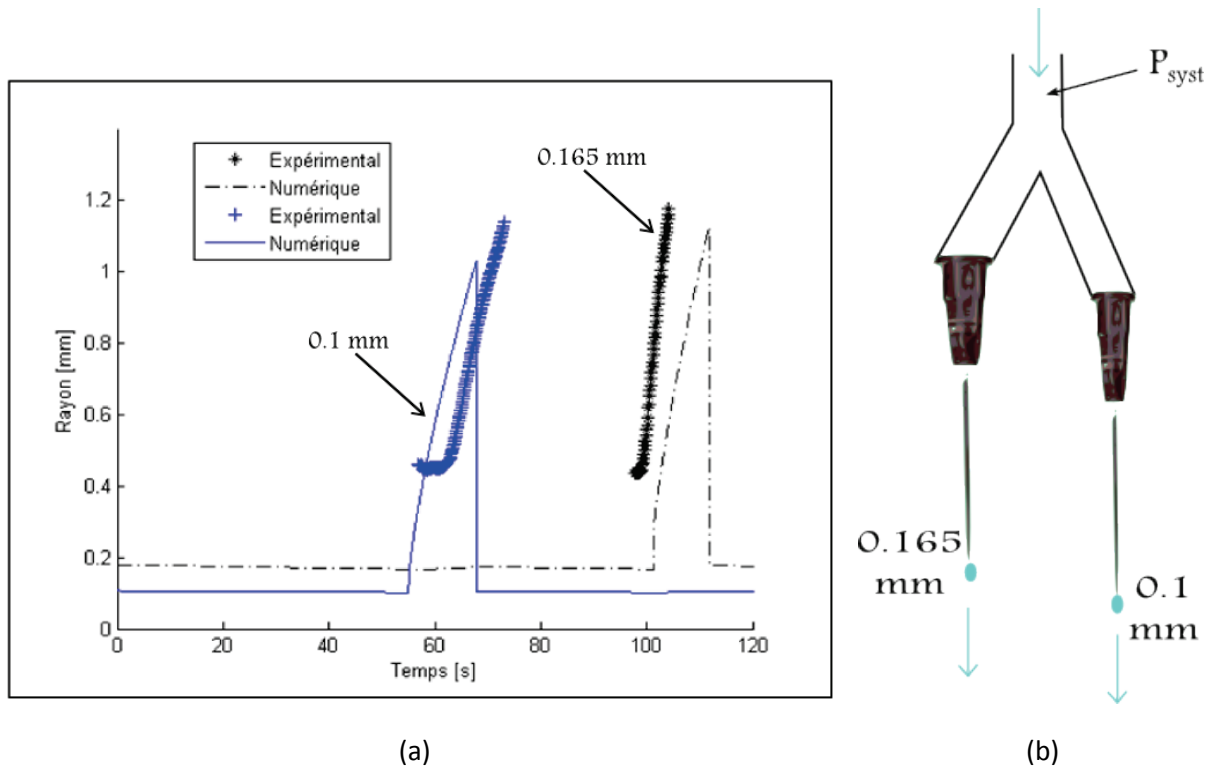


Figure V - 9 : (a) Rayons des gouttes sortant de chaque capillaire en fonction du temps pour un débit d'eau dans le système de $\dot{m}_{H_2O} = 6 \mu\text{L}/\text{min}$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

(b) Schéma de la position des aiguilles dans le dispositif expérimental.

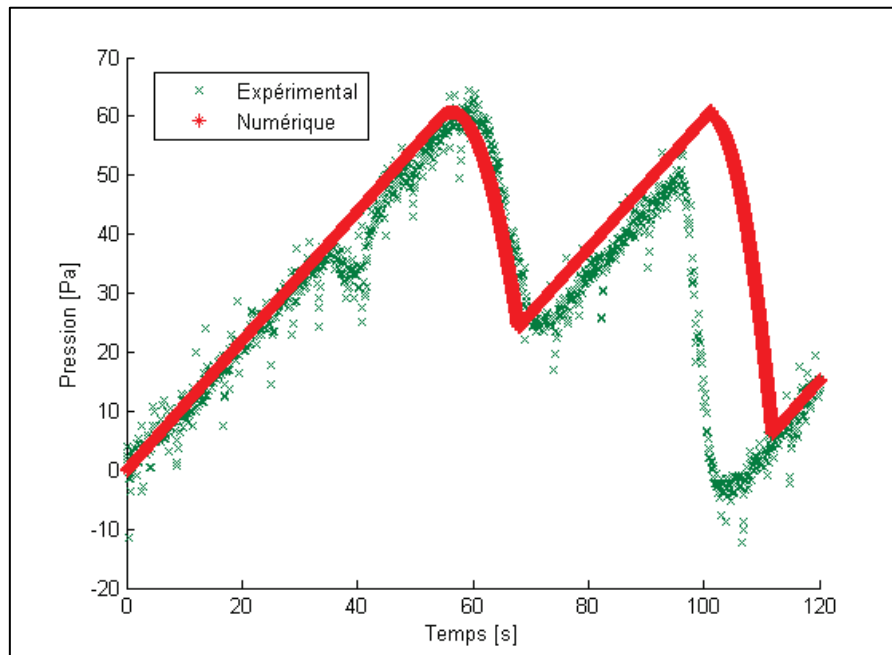


Figure V - 10 : Signaux de pression dans le système en fonction du temps pour un débit d'eau dans le système de $\dot{m}_{H_2O} = 6 \mu\text{L}/\text{min}$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

3.2. Gouttes formées simultanément

Ce paragraphe présente les résultats du test mené avec des capillaires de rayon intérieur 0.1 mm et 0.165 mm et un débit d'eau $\dot{m}_{H_2O} = 8 \mu\text{L}/\text{min}$. Comme précédemment, l'aiguille de plus petite taille est placée plus basse que l'aiguille de plus grand rayon. Les valeurs des paramètres utilisées pour ce test sont regroupés dans le Tableau V - 2. Par rapport au test précédent, le débit a augmenté et les hauteurs des aiguilles ont changé d'environ 2 mm.

La Figure V - 11 présente l'évolution des rayons des gouttes au cours de ce test. On observe sur ce graphique que la deuxième et la troisième goutte se forment en même temps : deux gouttes sortent simultanément des deux capillaires.

La Figure V - 12 présente les signaux de pressions expérimentale et numérique dans le système. La formation de deux gouttes de façon simultanée entraîne une forte diminution de la pression dans le système.

La Figure V - 13 (a) présente les volumes expérimentaux et numériques des gouttes au cours du temps. Une faible erreur dans l'analyse d'image pouvait avoir une influence sur le volume des gouttes, c'est pour cette raison que les volumes numériques sont plus faibles que les volumes expérimentaux. Un zoom de ce graphique a été tracé Figure V - 13 (b). Il présente l'évolution du volume de la goutte 3 lorsque la goutte 2 est en train de grossir. Ainsi, lorsque la goutte 2 est en train de se former, le volume de la goutte 3 diminue. En effet, le grossissement de la goutte 2 provoque une diminution de la pression à l'intérieur de la goutte du fait de la loi de Laplace. La différence de pression entre l'intérieur de la goutte 2 et l'intérieur de la goutte 3, entraîne un écoulement de la goutte 3 vers la goutte 2. Cela montre bien que la formation d'une goutte a une influence sur la formation de la goutte voisine.

De plus, lorsque la goutte 2 se détache, le volume de la goutte 3 est légèrement supérieur au volume que la goutte 3 avait à $t = 0$. Ainsi, dans un milieu poreux, l'éjection d'une goutte s'accompagne d'une redistribution de la saturation dans le milieu poreux.

	Système	Goutte 2			Goutte 3		
A	11	-			-		
z	-	19.42			13.72		
$R_{drop}(0)$ [mm]	-	0.1055			0.17685		
K	-	c	d	n	c	d	n
		10^9	100	4	10^9	100	4

Tableau V - 2 : Valeurs des paramètres utilisées pour le test avec un débit $\dot{m}_{H_2O} = 8 \mu\text{L}/\text{min}$.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

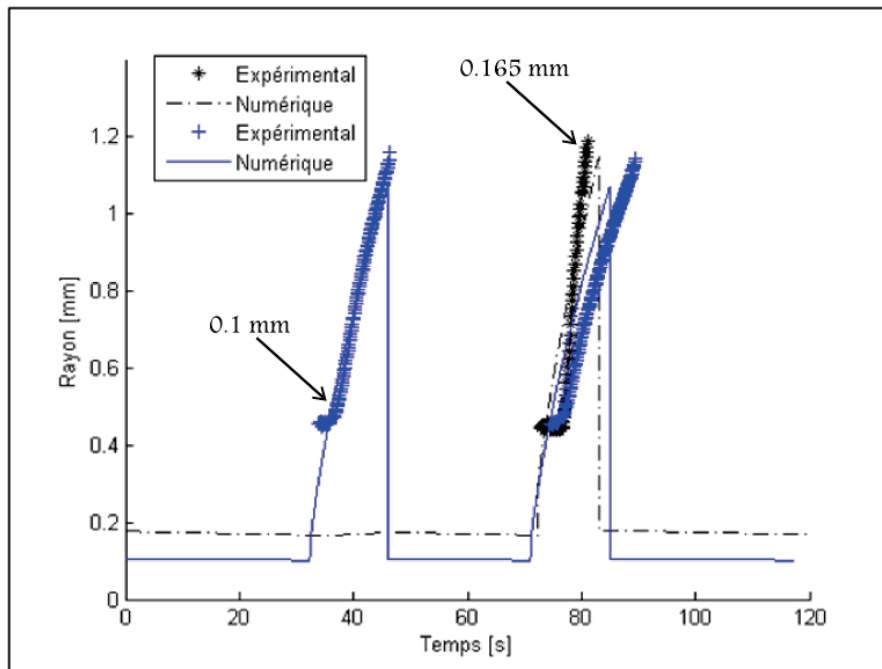


Figure V - 11 : Rayons des gouttes sortant de chaque capillaire en fonction du temps pour un débit d'eau dans le système de $\dot{m}_{H_2O} = 8 \mu L/min$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

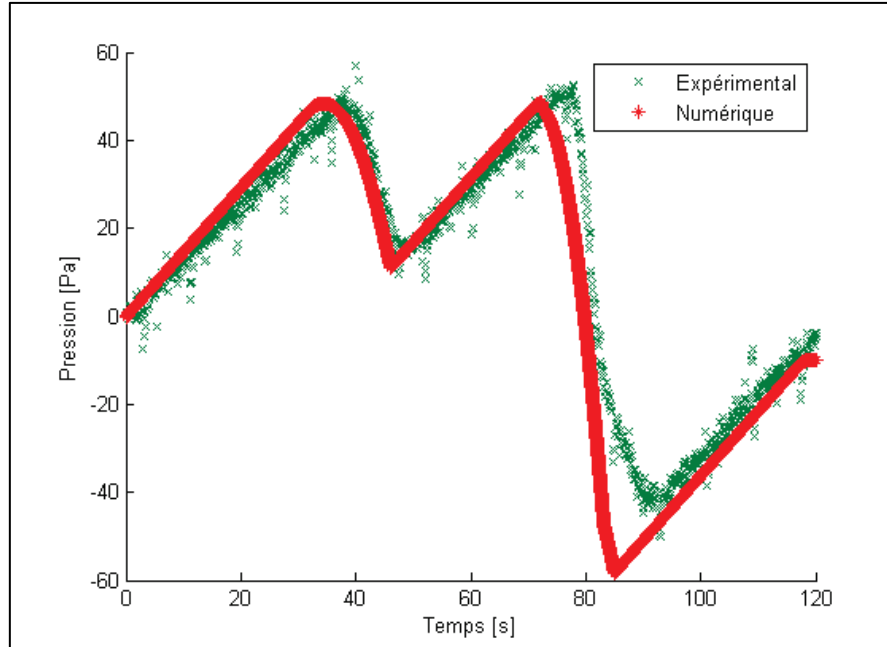


Figure V - 12 : Signaux de pression dans le système en fonction du temps pour un débit d'eau dans le système de $\dot{m}_{H_2O} = 8 \mu L/min$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

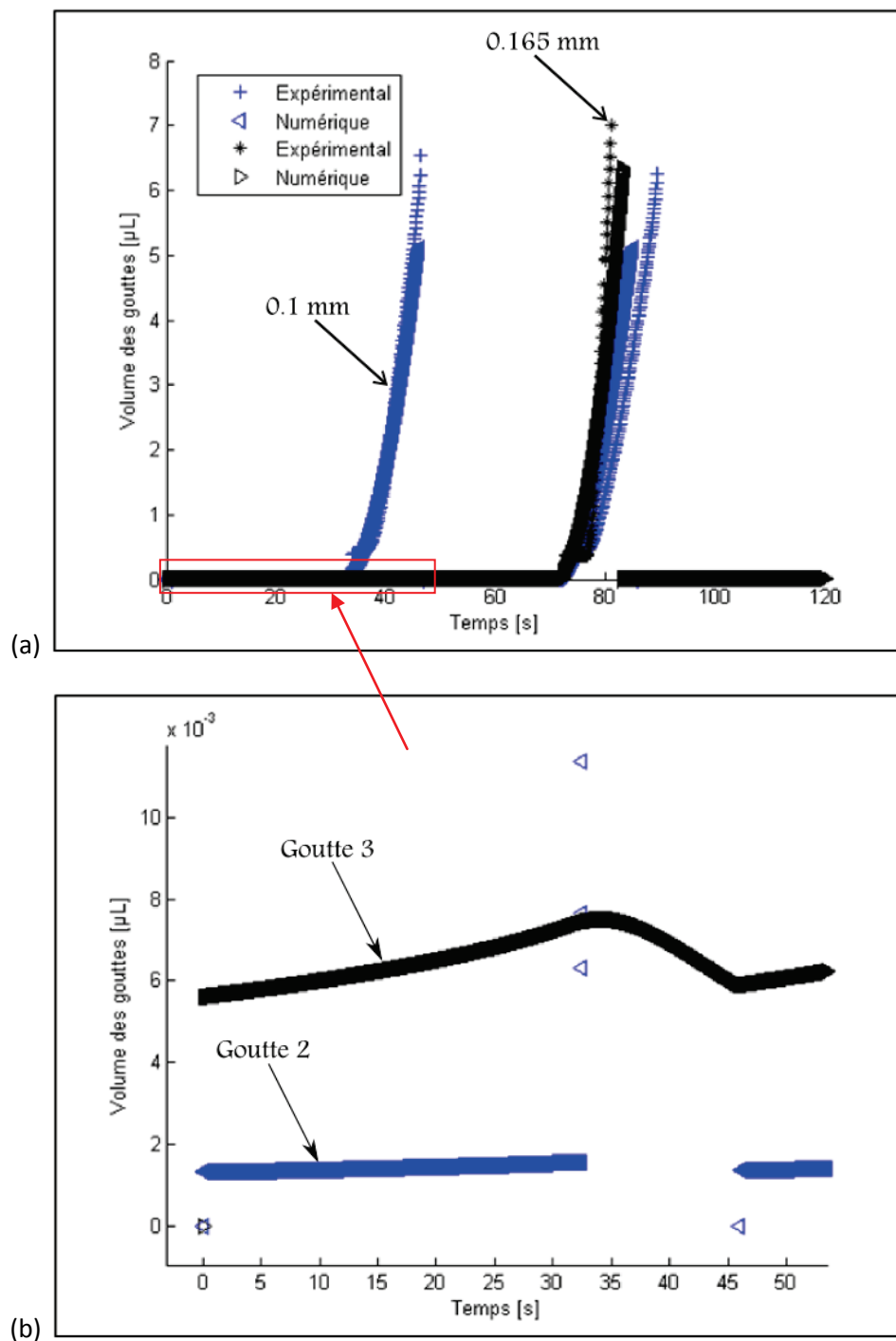


Figure V - 13 : (a) Volume des gouttes sortant de chaque capillaire en fonction du temps pour un débit d'eau dans le système de $\dot{m}_{H_2O} = 8 \mu\text{L}/\text{min}$. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.
(b) Zoom de l'évolution des volumes des gouttes lorsque la première goutte se forme.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

3.3. Etude paramétrique de l'oscillateur capillaire

Le modèle présenté dans ce chapitre permet de reproduire la formation alternée de gouttes. Ces variations de fréquence d'apparition des gouttes dépendent de la hauteur des aiguilles. Ce paramètre est donc un élément essentiel dans la résolution du modèle. Ainsi, pour un même débit injecté et un même système, plusieurs configurations d'apparition des gouttes sont possibles. Les figures présentées dans cette section représentent l'évolution des rayons des gouttes en fonction du temps.

Plusieurs positions d'aiguilles, schématisées Figure V - 14 sont testées. L'aiguille d'où sort la goutte 2 a un rayon intérieur de 0.1 mm et l'aiguille d'où sort la goutte 3 a un rayon intérieur de 0.165 mm. L'aiguille 3 est donc plus grosse que l'aiguille 2. Les Figure V - 15, Figure V - 16 et Figure V - 17 présentent des résultats où seule la hauteur de l'aiguille 3 change.

Sur la Figure V - 15 (a), seules des gouttes sortant de l'aiguille 2 se forment. La Figure V - 15 (b) montre que le rayon de la goutte 3 évolue également mais jamais suffisamment pour qu'une goutte ne se forme à la sortie de l'aiguille. Sur la Figure V - 16, deux gouttes se forment en même temps puis le système se stabilise et les gouttes ne sortent plus que par l'aiguille 2. Sur la Figure V - 17 (a), seules des gouttes sortant de l'aiguille 3 apparaissent. La Figure V - 17 (b) montre que le rayon de la goutte 2 ne cesse d'augmenter. Cette position des aiguilles ne permet pas au système d'être à l'équilibre. Si le test était suffisamment long, le ménisque de la goutte 2 remonterait dans l'aiguille. Ce chemin emprunté par l'eau se rétracte au profit d'un autre chemin passant par l'aiguille 3. Sur ces trois figures, seule la hauteur de l'aiguille 3 a changé, pourtant le mode d'apparition des gouttes est bien différent. Il est à noter que la hauteur de l'aiguille 3 change, mais de quelques dixièmes de millimètres seulement. La hauteur des aiguilles est donc un paramètre très sensible.

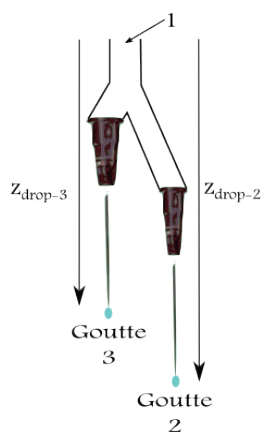


Figure V - 15

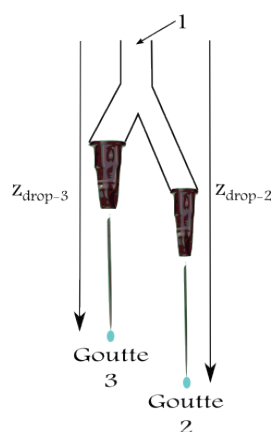


Figure V - 16

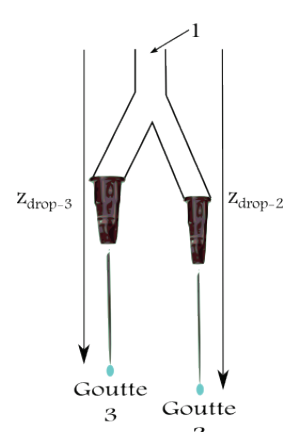


Figure V - 17

Figure V - 14 : Position des aiguilles $z_{\text{syst-2}} = 19.53 \text{ cm}$, (Figure V - 15) $z_{\text{syst-2}} = 13.8 \text{ cm}$ (Figure V - 16) $z_{\text{syst-3}} = 13.832 \text{ cm}$ (Figure V - 17) $z_{\text{syst-3}} = 13.844 \text{ cm}$.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

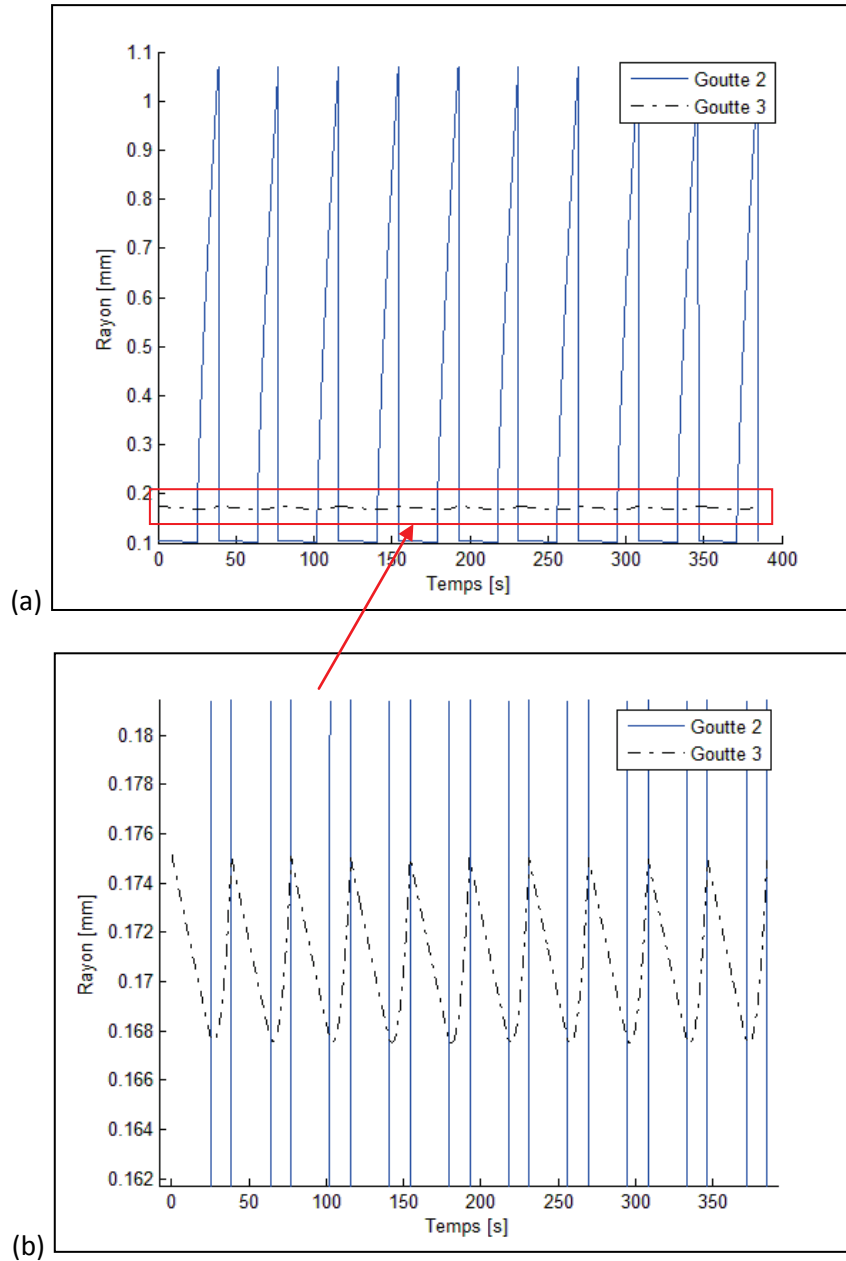


Figure V - 15 : (a) Evolution des rayons des gouttes en fonction du temps, $z_{syst-2}=19.53$ cm, $z_{syst-3}=13.8$ cm débit = $8 \mu\text{L}/\text{min}$.

(b) Zoom de l'évolution des rayons des gouttes.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

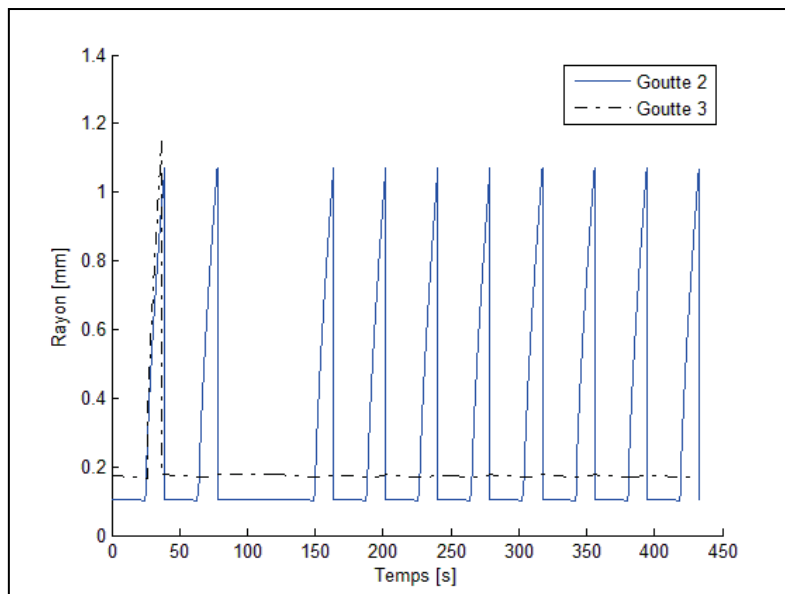


Figure V - 16 : Evolution des rayons des gouttes en fonction du temps, $z_{syst-2}=19.53$ cm, $z_{syst-3}=13.832$ cm débit = $8 \mu\text{L}/\text{min}$.

La position des aiguilles étant un paramètre très sensible, la Figure V - 18 propose de nouvelles positions d'aiguilles. La hauteur de l'aiguille 2 reste fixe et la hauteur de l'aiguille 3 n'augmente que de quelques centièmes de millimètres à chaque test, contre quelques dixièmes de millimètres précédemment. La Figure V - 19 présente l'évolution du mode d'apparition des gouttes pour les différentes hauteurs proposées Figure V - 18. Plus l'aiguille 3 est basse et plus le nombre de gouttes sortant de l'aiguille 3 est important avant la formation d'une goutte sortant de l'aiguille 2. Cela est dû au fait que plus l'aiguille 3 est basse, plus la hauteur d'eau au dessus de la goutte 3 est grande et plus facile sera sa formation. Les différentes hauteurs et les rayons initiaux correspondant aux simulations présentés Figure V - 19 sont rapportés dans le Tableau V - 3.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

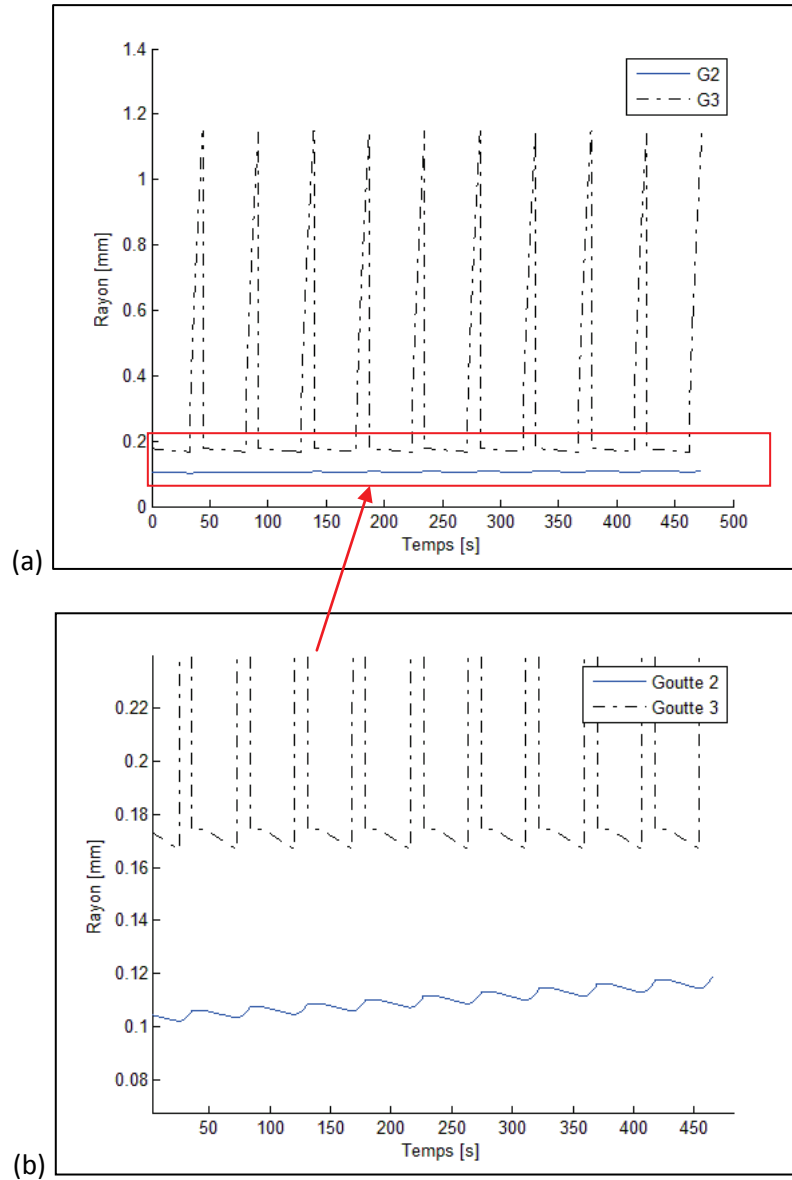


Figure V - 17 : (a) Evolution des rayons des gouttes en fonction du temps, $z_{\text{syst-2}} = 19.53 \text{ cm}$, $z_{\text{syst-3}} = 13.844 \text{ cm}$ débit = $8 \mu\text{L/min}$.
(b) Zoom de l'évolution des rayon des gouttes.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

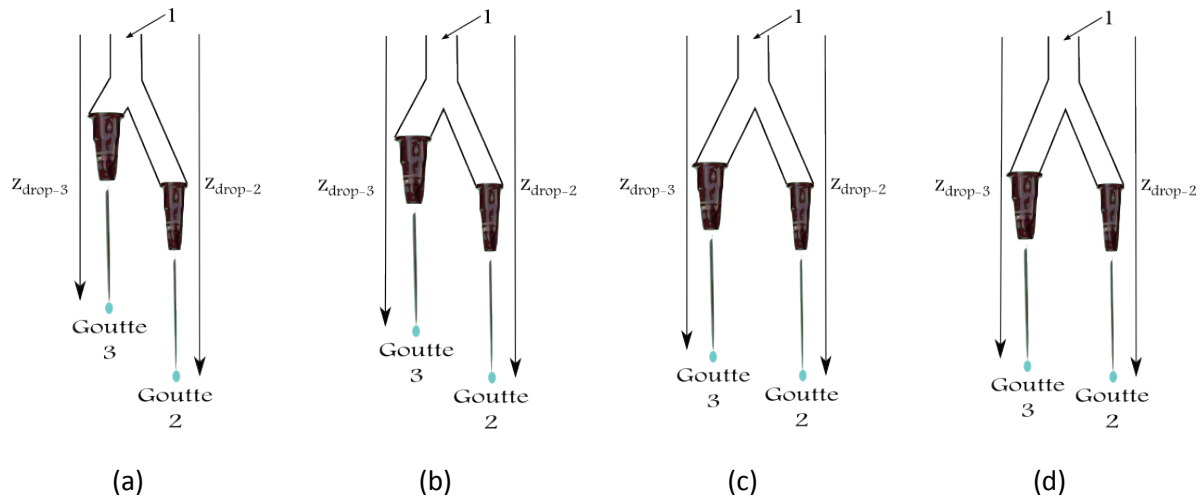


Figure V - 18 : Position des aiguilles $z_{syst-2}=19.25$ cm, (a) $z_{syst-3}=13.559$ cm (b) $z_{syst-3}=13.564$ cm (c) $z_{syst-3}=13.573$ cm (d) $z_{syst-3}=13.582$ cm.

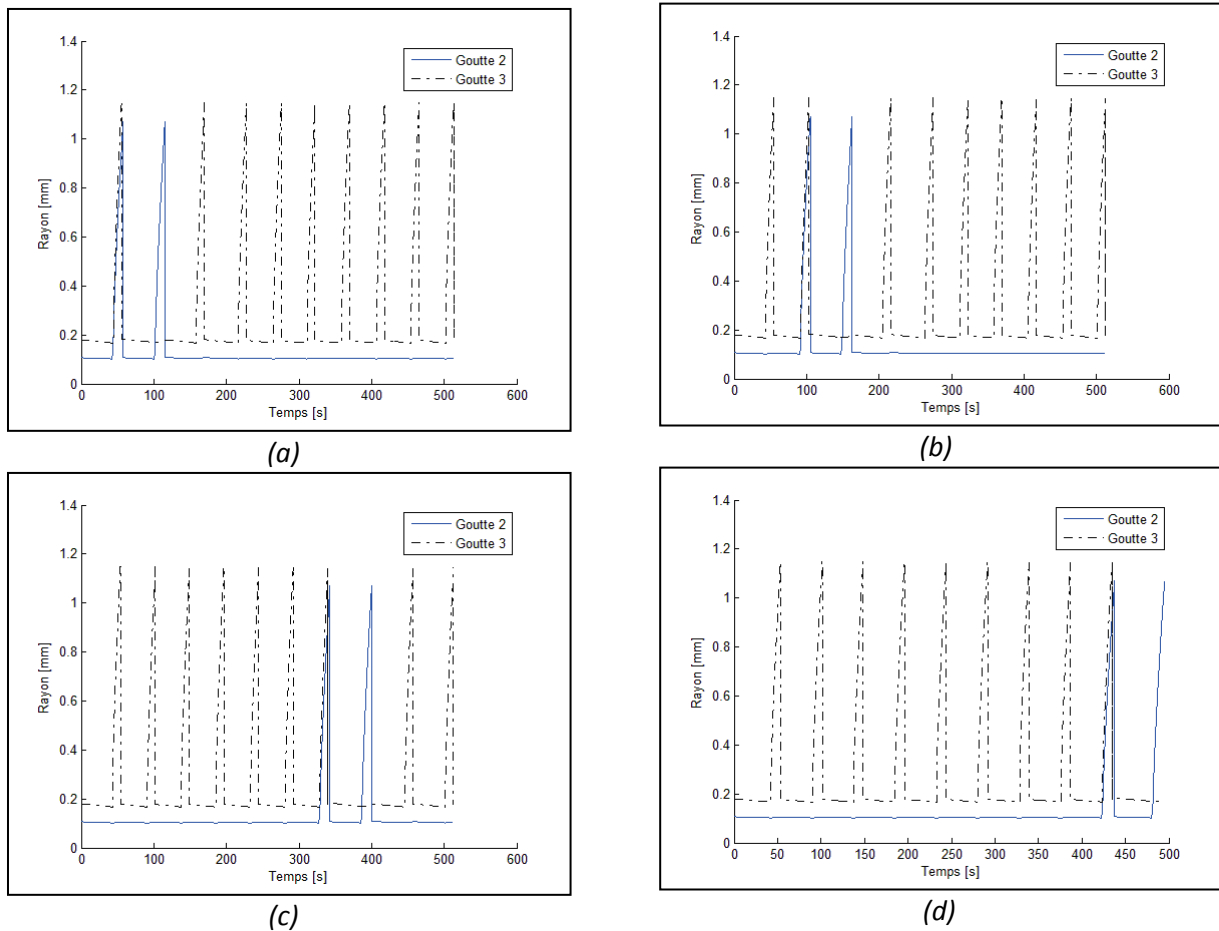


Figure V - 19 : Evolution des rayons des gouttes en fonction du temps, débit = $8 \mu\text{L}/\text{min}$, $z_{syst-2}=19.25$ cm, (a) $z_{syst-3}=13.559$ cm (b) $z_{syst-3}=13.564$ cm (c) $z_{syst-3}=13.573$ cm (d) $z_{syst-3}=13.582$ cm.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

	Goutte 2	Goutte 3			
		(a)	(b)	(c)	(d)
z [cm]	19.25	13.559	13.564	13.573	13.582
$R_{drop}(0)$ [mm]	0.1068	0.1803	0.1802	0.18	0.1789

Tableau V - 3 : Position des aiguilles et valeur des rayons initiaux.

La Figure V - 20 présente l'évolution des rayons des gouttes pour deux débits d'eau différents, 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les hauteurs des aiguilles sont constantes dans les deux cas, $z_{\text{syst-2}}=19.25$ cm et $z_{\text{syst-3}}=13.559$ cm. Le mode d'apparition des gouttes est identique dans les deux cas : deux gouttes se forment en même temps, puis la goutte 2 se forme, puis seules des gouttes sortant de l'aiguille 3 se forment. Le zoom Figure V - 20 (a) permet de voir que la première apparition de goutte a lieu autour de 60 secondes alors que Figure V - 20 (b), la première apparition de goutte se situe vers 40 secondes. Ainsi, de même que dans un système à une aiguille (chapitre IV, section 5.1) lorsque le débit injecté dans le système est plus faible, l'apparition des gouttes est plus lente.

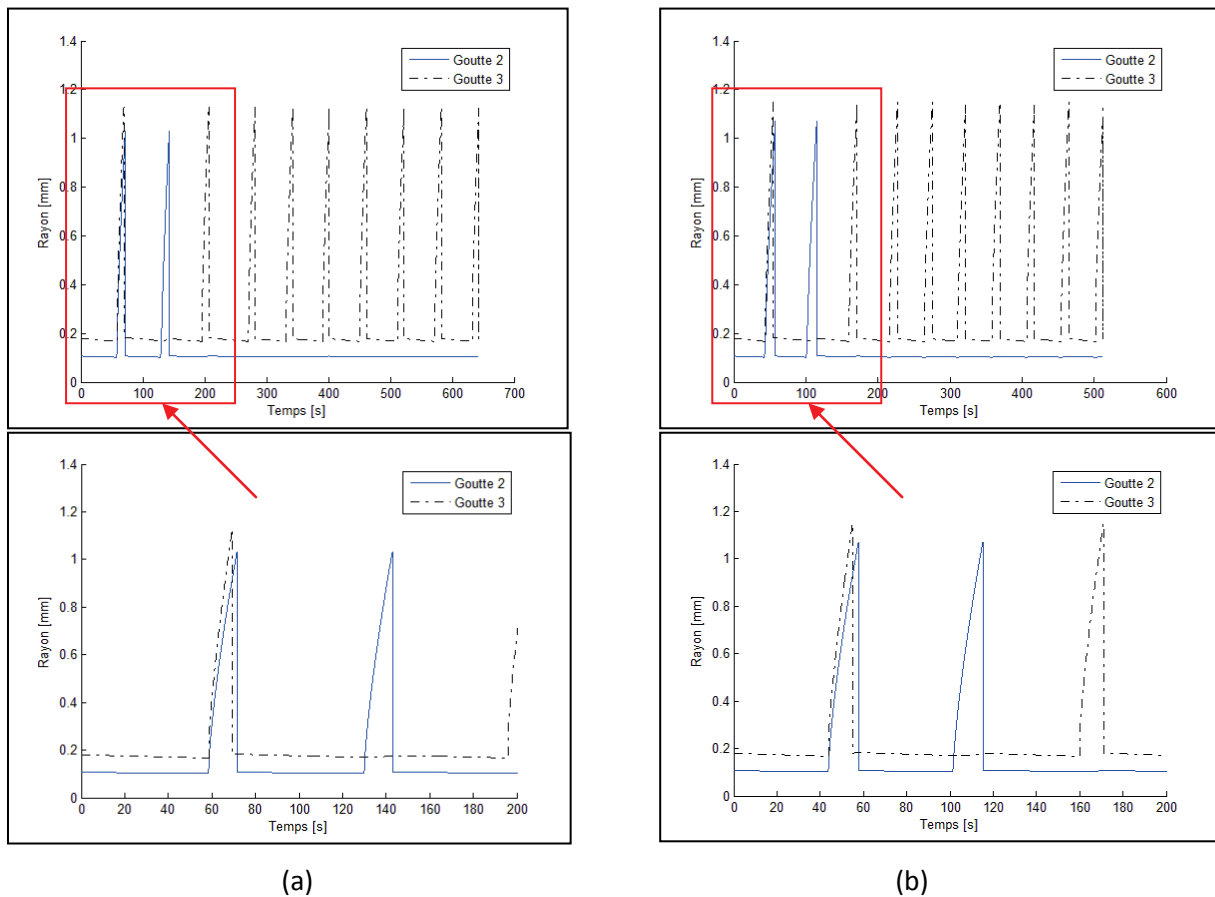


Figure V - 20 : Evolution des rayons des gouttes en fonction du temps, $z_{\text{syst-2}}=19.25$ cm, $z_{\text{syst-3}}=13.559$ cm, (a) débit = 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ (b) débit = 8 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Chapitre V : Couplage des écoulements au sein de deux capillaires

4. Conclusion

Ce chapitre étudie l'influence de la formation d'une goutte sur la goutte voisine. Deux aiguilles hydrauliquement couplées représentent deux chemins préférentiels empruntés par l'eau au travers de la GDL. Les gouttes se forment alternativement ou en même temps à la sortie des capillaires.

Le modèle numérique, utilisé afin de reproduire numériquement les observations expérimentales, est composé de quatre équations. Il prend en compte la loi de Laplace, une loi de compressibilité, des pertes de charge ainsi qu'une loi géométrique. Ces équations conduisent à un système de deux équations différentielles à deux inconnues résolu grâce à la résolution de l'équation de Riccati.

Le modèle numérique reproduit correctement la dynamique éruptive de formation des gouttes qui est observée lors des différents essais. Il met également en évidence l'évolution des volumes des gouttes lors de leur formation. Ainsi, la formation d'une goutte affecte la formation de la goutte voisine lorsque les chemins sont couplés. En effet, le grossissement d'une goutte provoque une chute de pression du fait de la loi de Laplace. Le modèle numérique ainsi développé permet de reproduire l'oscillation de formation des gouttes d'un capillaire sur l'autre.

Ce modèle montre que le caractère éruptif de la formation d'une goutte affecte l'ensemble de la colonne d'eau à laquelle la goutte est reliée. Ainsi, il a été observé qu'un ménisque (par exemple le ménisque de la goutte 2 Figure V - 7) connecté au point d'éjection (par exemple la goutte 3 Figure V - 7) voit son rayon de courbure modifié. Ce rayon de courbure peut être amené soit à se rétracter, Figure V - 17, soit à se courber progressivement pour finalement former un nouveau point d'éjection, Figure V - 19. Cette modélisation est donc à même d'expliquer le changement de point d'émission des gouttes, comme lors des essais présentés dans le chapitre II Figure II - 13 et Figure II - 14. Ce modèle permet de valider le mécanisme d'interconnexion qui avait été proposé dans le chapitre I Figure I - 20. Les chemins préférentiels identifiés dans une GDL ne doivent donc pas être considérés comme stables ou permanents.

Conclusion générale

Le contexte énergétique actuel, voyant les énergies fossiles se raréfier, favorise le développement de nouvelles manières de produire de l'énergie de façon éco-responsable. Ces énergies renouvelables, mais intermittentes, nécessitent des solutions de stockage d'énergie. La pile à combustible PEM répond particulièrement bien à ce besoin. Cette pile basse température accepte facilement les variations rapides de régime. Forts de ces constats, les travaux de cette thèse s'intéressent à l'optimisation et à la stabilité des performances de cette pile. La compréhension du transport de l'eau en cœur de pile à combustible est un élément essentiel pour y parvenir.

Un dispositif expérimental *ex situ* nommé ETHYOPIC (Etude Thermo Hydraulique en Pile à Combustible) a été mis en place spécialement pour cette étude. Les débits d'eau et d'air ainsi que l'acquisition des images et des signaux de pression sont contrôlés via une interface Labview. Ce banc modulable permet l'acquisition simultanée et synchronisée d'images et de signaux de pression. Un dispositif en PDMS a été imaginé afin d'y incruster une GDL tout en contrôlant l'étanchéité. Deux autres dispositifs, l'un en PMMA, l'autre en PDMS, ont été réalisés afin d'étudier l'influence de la mouillabilité sur le régime d'écoulement dans le canal de distribution des gaz.

L'étude du transport de l'eau au travers de la GDL a mis en évidence plusieurs phénomènes. D'une part, une dynamique éruptive de déchargement de la GDL et de la formation des gouttes a été observée. D'autre part, l'existence de plusieurs chemins empruntés préférentiellement par l'eau au travers du milieu poreux a été mise en évidence. De plus, l'évacuation de l'eau présente dans le canal de distribution des gaz semble influencée par la rugosité et la mouillabilité du canal.

L'influence de la mouillabilité sur les régimes d'écoulements dans le canal de distribution des gaz a donc été étudiée. Pour des régimes d'eau et d'air représentatifs d'une application pile à combustible, il a été observé que les régimes d'écoulements en bouchons, en gouttes ou en films sont couplés. Dans la configuration hydrophile, comme dans la configuration hydrophobe, un film est présent dans les coins ou contre la paroi du canal. Contrairement à ce qui est habituellement écrit dans la littérature, les régimes qui ont été observés sont des régimes en « bouchon et film » ou « gouttelettes et film ». De plus, pour les gammes de débits étudiés, des fluctuations de résultats ont été observées d'un jour sur l'autre, mais également au cours d'une même expérience. La répétabilité et la stabilité des phénomènes n'ont pas toujours été observées. Cela s'explique par la présence d'un film ou de traces résiduelles laissées par les gouttes précédemment évacuées.

Un modèle numérique a été proposé afin de reproduire la dynamique éruptive de formation des gouttes. Ce modèle est composé de quatre équations : la loi de Laplace, une loi de compressibilité, des pertes de charges et une fonction géométrique. Deux méthodes de résolution ont été proposées : la méthode du point fixe et une méthode résolvant l'équation de Riccati. Dans un premier temps, la résolution de ce modèle a été effectuée pour un système à un seul capillaire, puis pour deux capillaires qui ont été couplés. Les résultats numériques sont comparés aux résultats expérimentaux afin de valider les calculs. La dynamique éruptive de formation des gouttes est

Conclusion générale

correctement reproduite numériquement. L'évolution de la pression calculée numériquement suit la même dynamique que le signal de pression expérimental.

Le modèle présenté dans ces travaux de thèse montre que la formation d'une goutte affecte la formation de la goutte voisine lorsque ces deux gouttes sont connectées. En effet, le caractère éruptif de la formation des gouttes affecte l'ensemble du circuit d'eau auquel la goutte est reliée. Le rayon de courbure voisin de la goutte en formation peut alors se rétracter ou se courber lentement pour finir par former un nouveau point d'éjection de goutte. Cette dynamique éruptive du déchargement des aiguilles, ou de la GDL, peut donc modifier l'état de saturation dans la GDL par le retrait ou la formation de chemins empruntés par l'eau.

Perspectives :

D'un point de vue expérimental, les tests menés dans cette thèse n'ont pas permis de déterminer la saturation en eau de la GDL. Une perspective à court terme serait l'insertion d'une balance dans le banc ETHYOPIC afin d'établir la saturation de la GDL au cours du temps. D'autre part, l'étude du transport de l'eau au travers de la GDL a été menée de façon isotherme. Or il a été décrit dans le chapitre bibliographique que l'eau pouvait se trouver sous forme vapeur du côté cathodique de la pile. L'étude présentée dans cette thèse ne prend pas en compte l'évaporation ou la condensation de gouttes d'eau à l'intérieur du milieu poreux ou dans les canaux de distribution des gaz. Une adaptation du banc ETHYOPIC devrait permettre d'étudier le transport de l'eau sous plusieurs phases.

En ce qui concerne le modèle numérique, plusieurs perspectives sont possibles. L'oscillateur capillaire développé dans cette thèse permet d'obtenir un signal de pression dans la goutte Figure IV - 28. Les variations de pression dues à la formation des gouttes ont une influence sur l'écoulement dans le milieu poreux. Il serait donc intéressant d'utiliser ce signal de pression comme condition aux limites d'un modèle réseau de pore, ceci permettrait d'étendre les calculs numériques d'invasion d'une GDL actuellement stoppés lorsque l'eau "perce" à un endroit de la GDL.

Annexe A

Formules des fonctions géométriques

$$V_{calotte} = \frac{\pi}{3} h^2 (3R_{drop} - h) = \frac{\pi}{3} \left(R_{drop} - \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right)^2 \left(2R_{drop} + \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right)$$

$$\text{avec } h = R_{drop} - \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}$$

$$\dot{V}_{calotte} = \dot{f}_{calotte}(R_{drop}) \dot{R}_{drop} = \frac{\pi}{3} \dot{R}_{drop} \left(6R_{drop}^2 - 4R_{drop} \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} - \frac{2R_{drop}^3 + R_{drop} R_t^2}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} \right)$$

$$\dot{f}_{calotte}(R_{drop}) = \frac{\pi}{3} \left(6R_{drop}^2 - 4R_{drop} \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} - \frac{2R_{drop}^3 + R_{drop} R_t^2}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} \right)$$

$$\begin{aligned} \ddot{f}_{calotte}(R_{drop}) = & \frac{\pi}{3} \left(12R_{drop} - 4 \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} - \frac{4R_{drop}^2}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} \right. \\ & \left. - \frac{(6R_{drop}^2 + R_t^2) \left(\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) - (2R_{drop}^3 + R_{drop} R_t^2) \frac{R_{drop}}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}}}{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) \end{aligned}$$

Annexe A : Formules des fonctions géométriques

$$\begin{aligned} V_{inverse\ calotte} &= V_{sphère} - V_{calotte} \\ &= \frac{4}{3}\pi R_{drop}^3 - \frac{\pi}{3} \left(R_{drop} - \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right)^2 \left(2R_{drop} + \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{V}_{inverse\ calotte} &= \dot{f}_{inverse\ calotte}(R_{drop}) \dot{R}_{drop} \\ &= \frac{\pi}{3} \dot{R}_{drop} \left(6R_{drop}^2 + 4R_{drop} \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} + \frac{2R_{drop}^3 + R_{drop}R_t^2}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} \right) \end{aligned}$$

$$\dot{f}_{inverse\ calotte}(R_2) = \frac{\pi}{3} \left(6R_{drop}^2 + 4R_{drop} \sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} + \frac{2R_{drop}^3 + R_{drop}R_t^2}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} \right)$$

$$\begin{aligned} \ddot{f}_{inverse\ calotte}(R_{drop}) &= \frac{\pi}{3} \left(12R_{drop} + 4 \frac{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} + \frac{4R_{drop}^2}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(6R_{drop}^2 + R_t^2) \left(\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) - (2R_{drop}^3 + R_{drop}R_t^2) \frac{R_{drop}}{\sqrt{R_{drop}^2 - R_t^2}}}{R_{drop}^2 - R_t^2} \right) \end{aligned}$$

Annexe B

Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de pertes de charges K

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

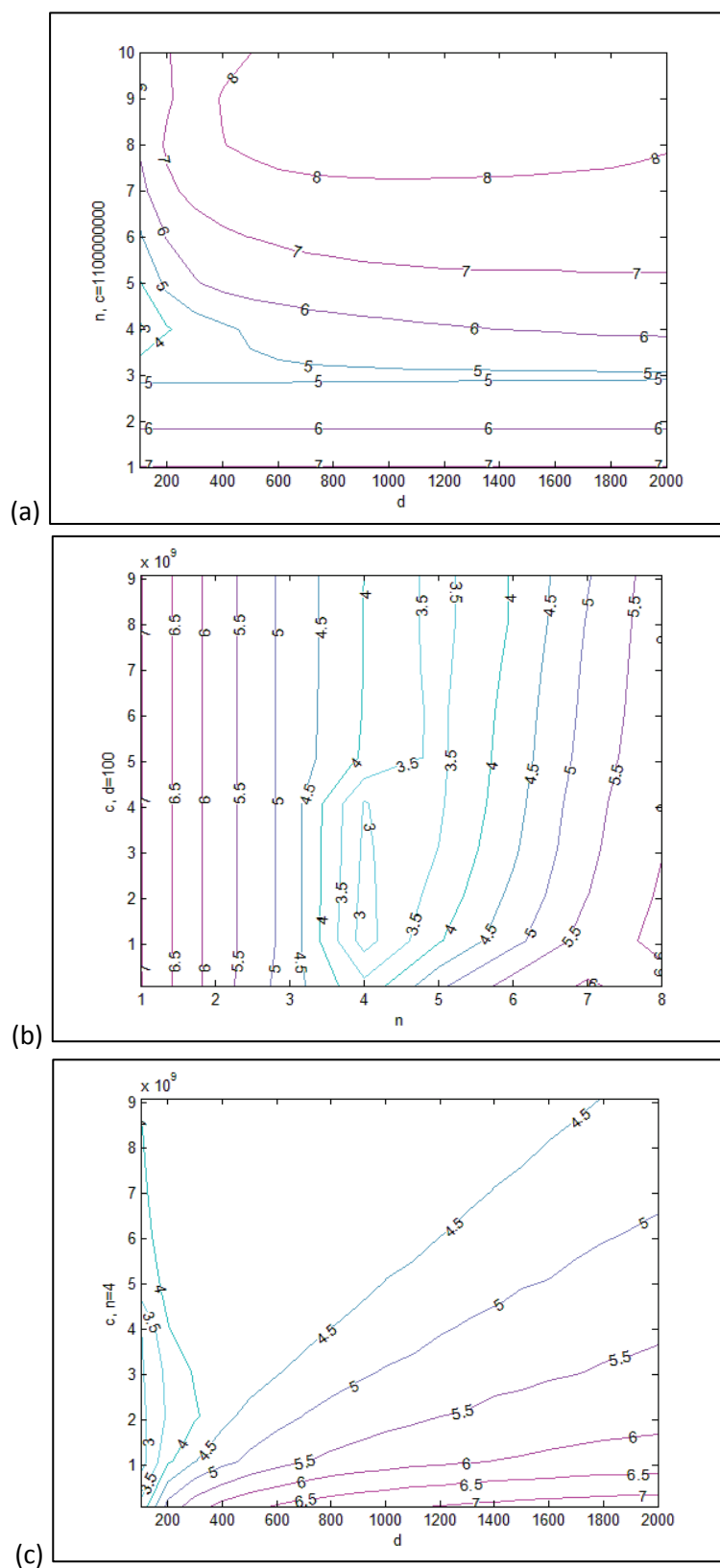


Figure B - 1 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.1 \text{ mm}$, $D = 6 \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

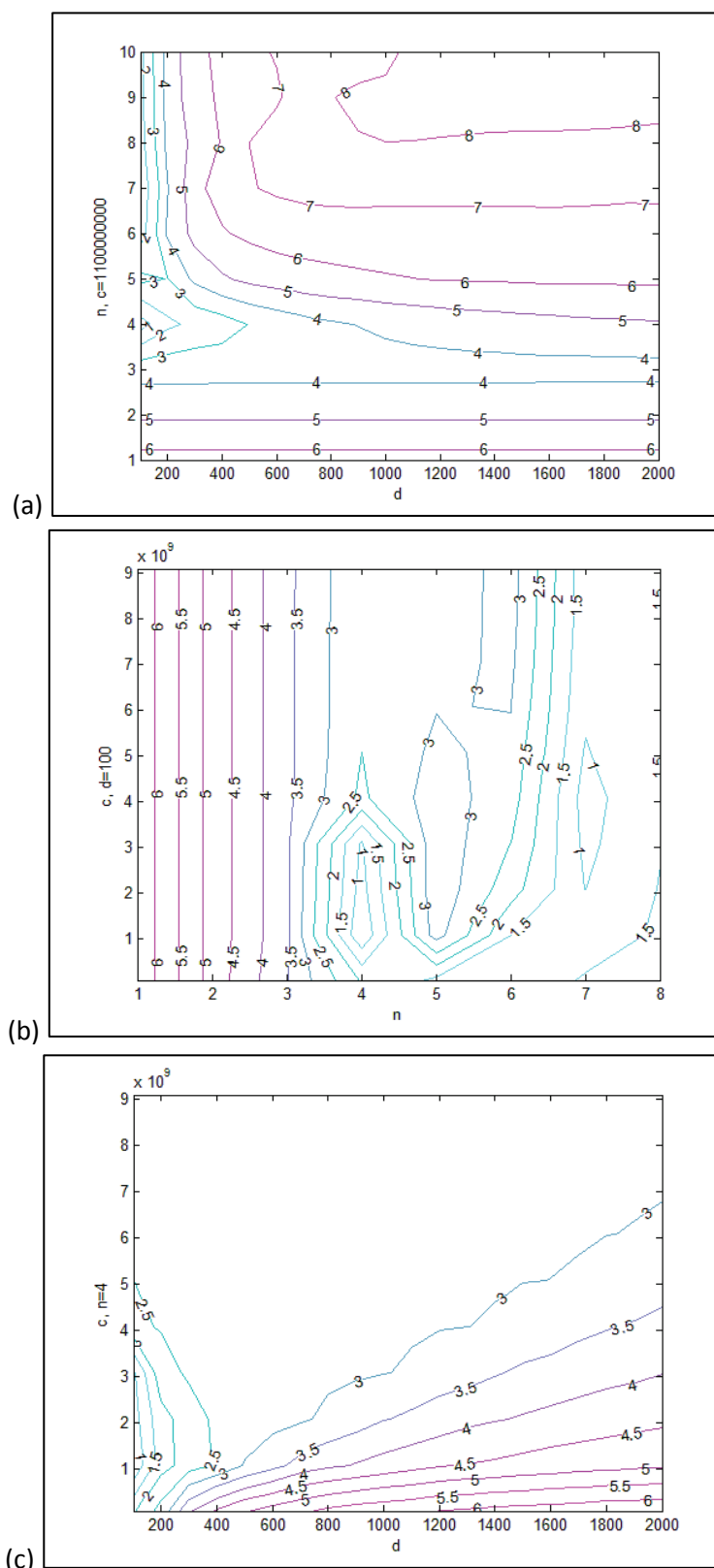


Figure B - 2 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.1 \text{ mm}$, $D = 8 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

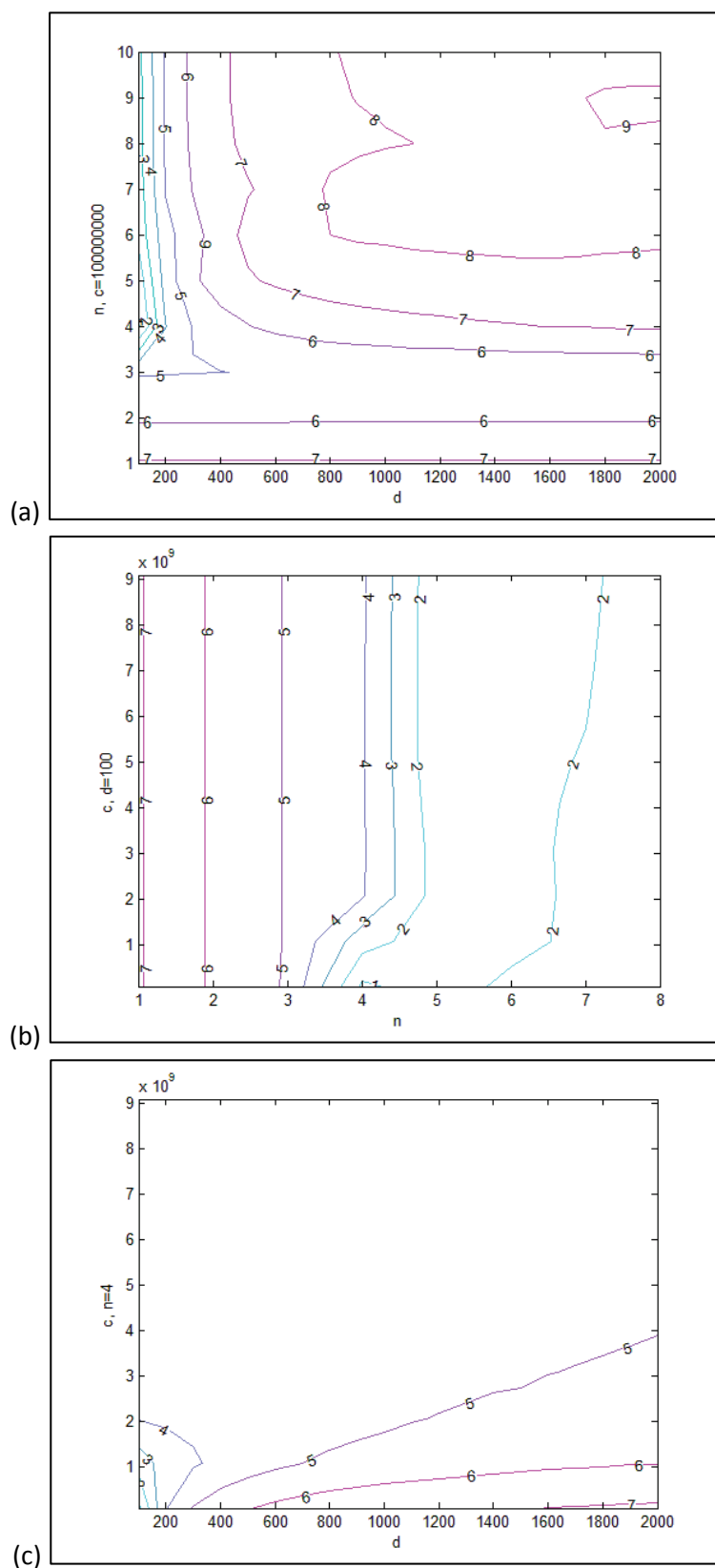


Figure B - 3 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques. ($R = 0.1 \text{ mm}$, $D = 10 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, η) avec $c=1100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (η, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

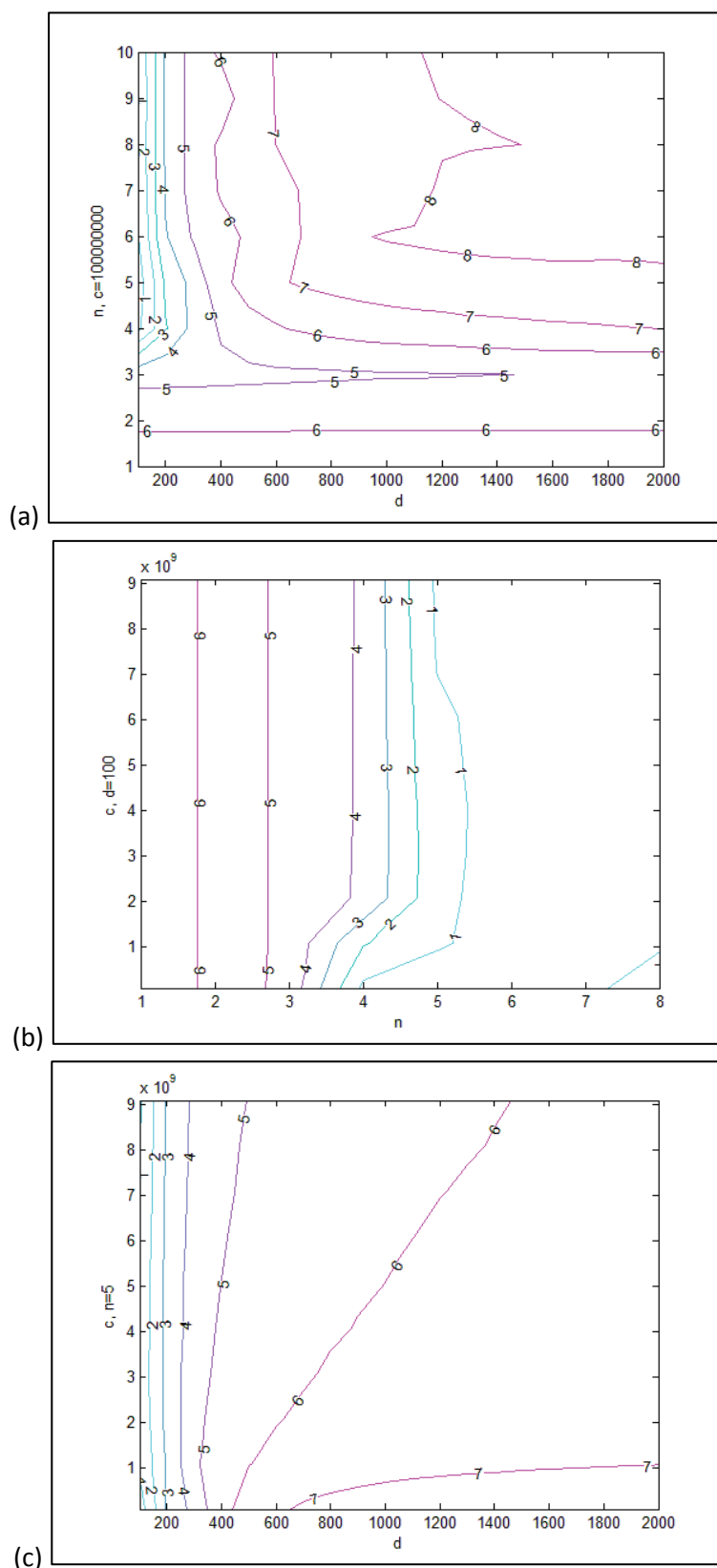


Figure B - 4 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.1 \text{ mm}$, $D = 15 \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

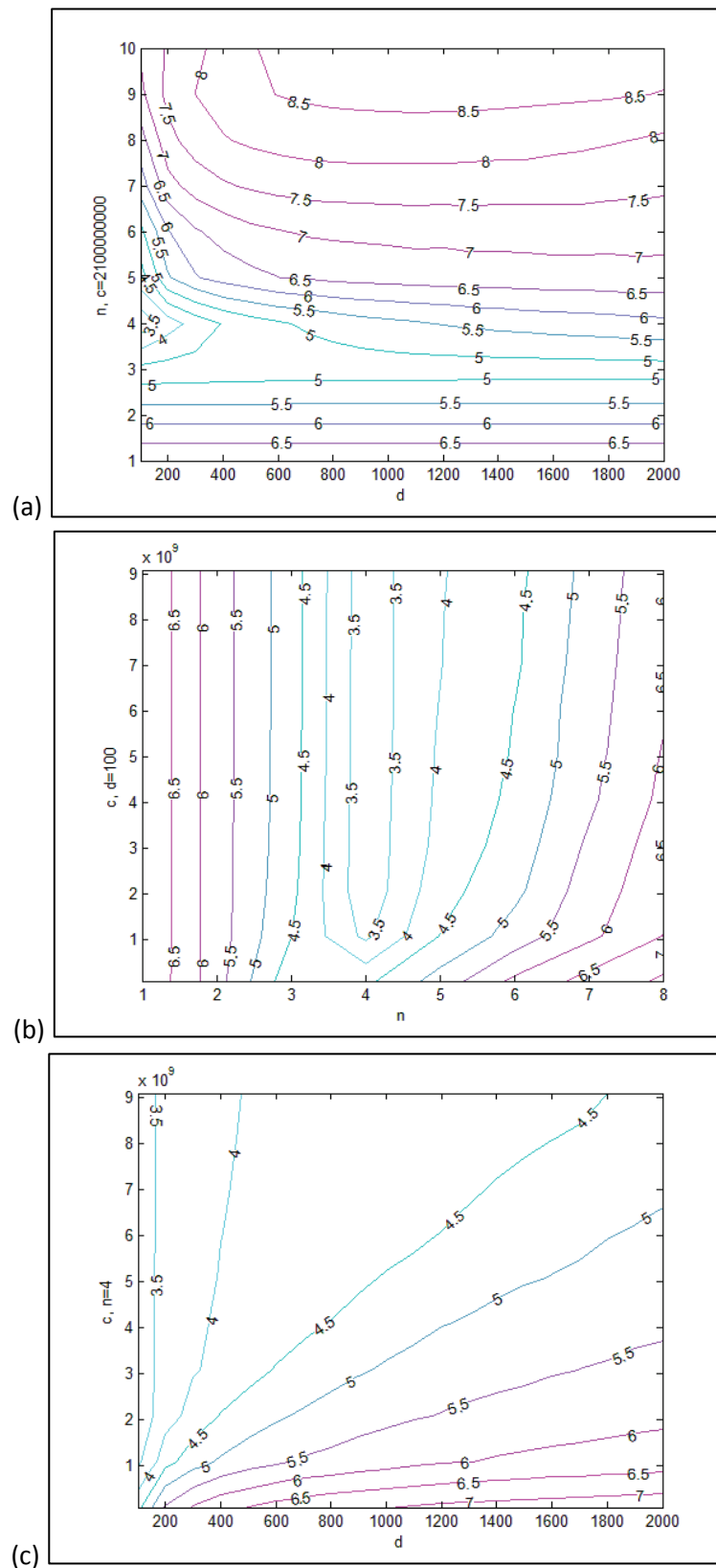


Figure B - 5 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.165 \text{ mm}$, $D = 6 \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=2100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

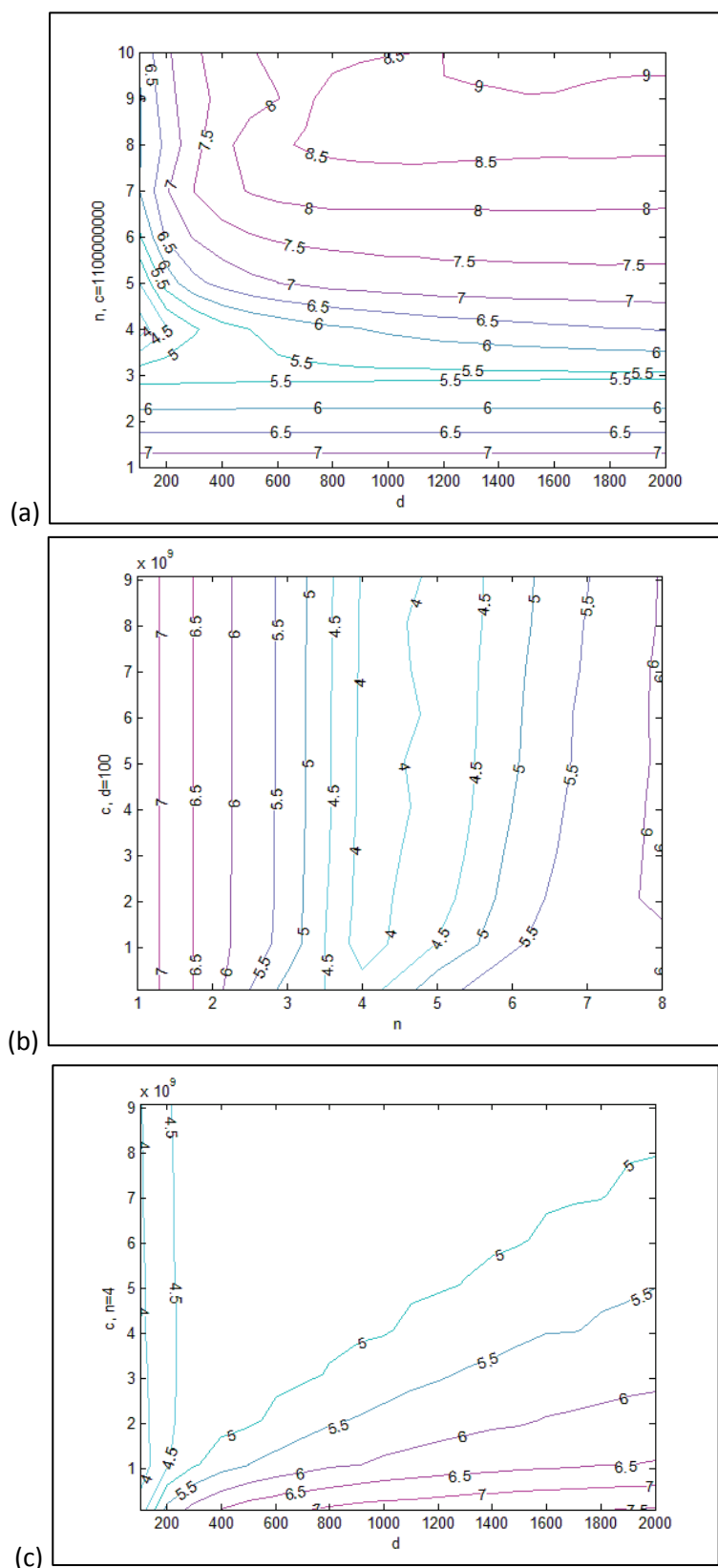


Figure B - 6 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.165 \text{ mm}$, $D = 8 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

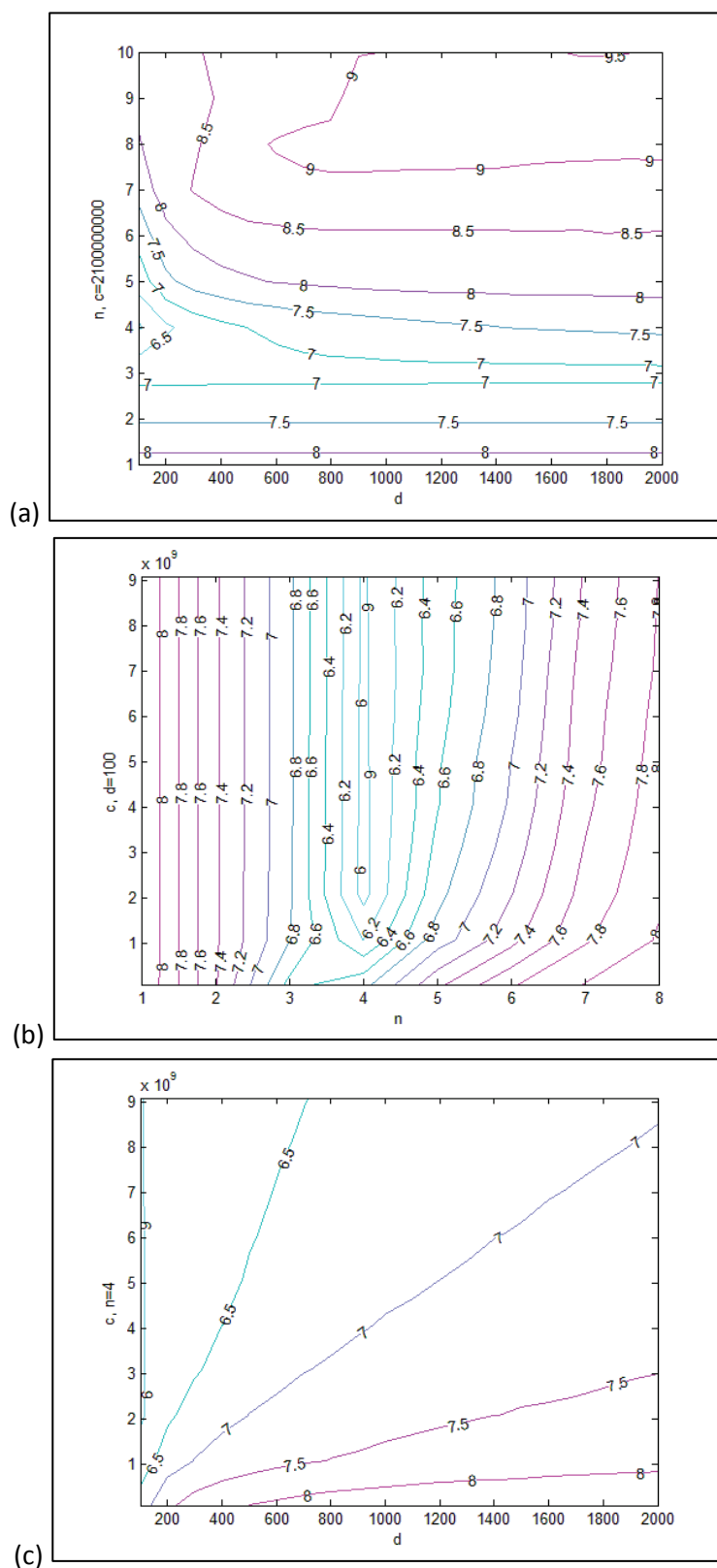


Figure B - 7 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.165$ mm, $D = 10$ μ L/min). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=2100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

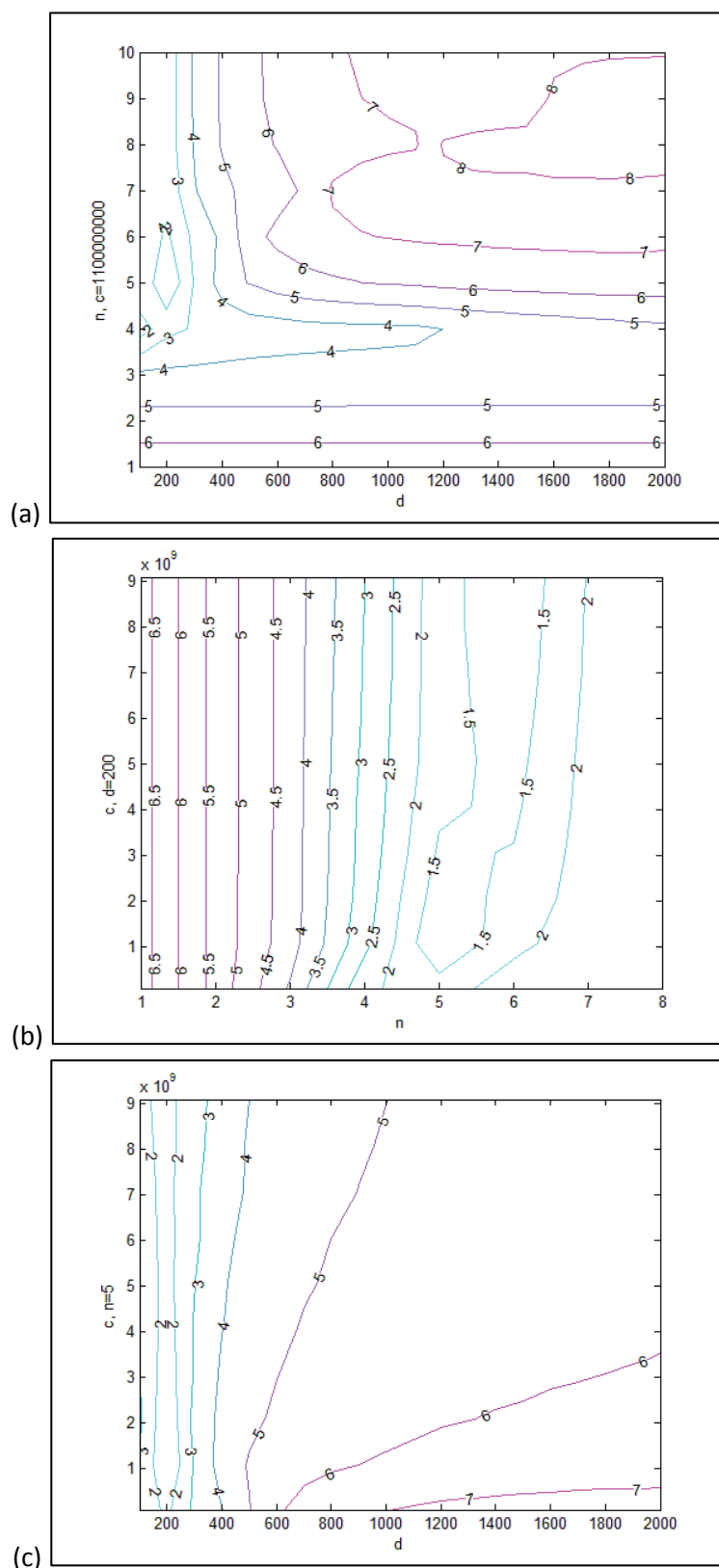


Figure B - 8 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.165 \text{ mm}$, $D = 15 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=200$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=5$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

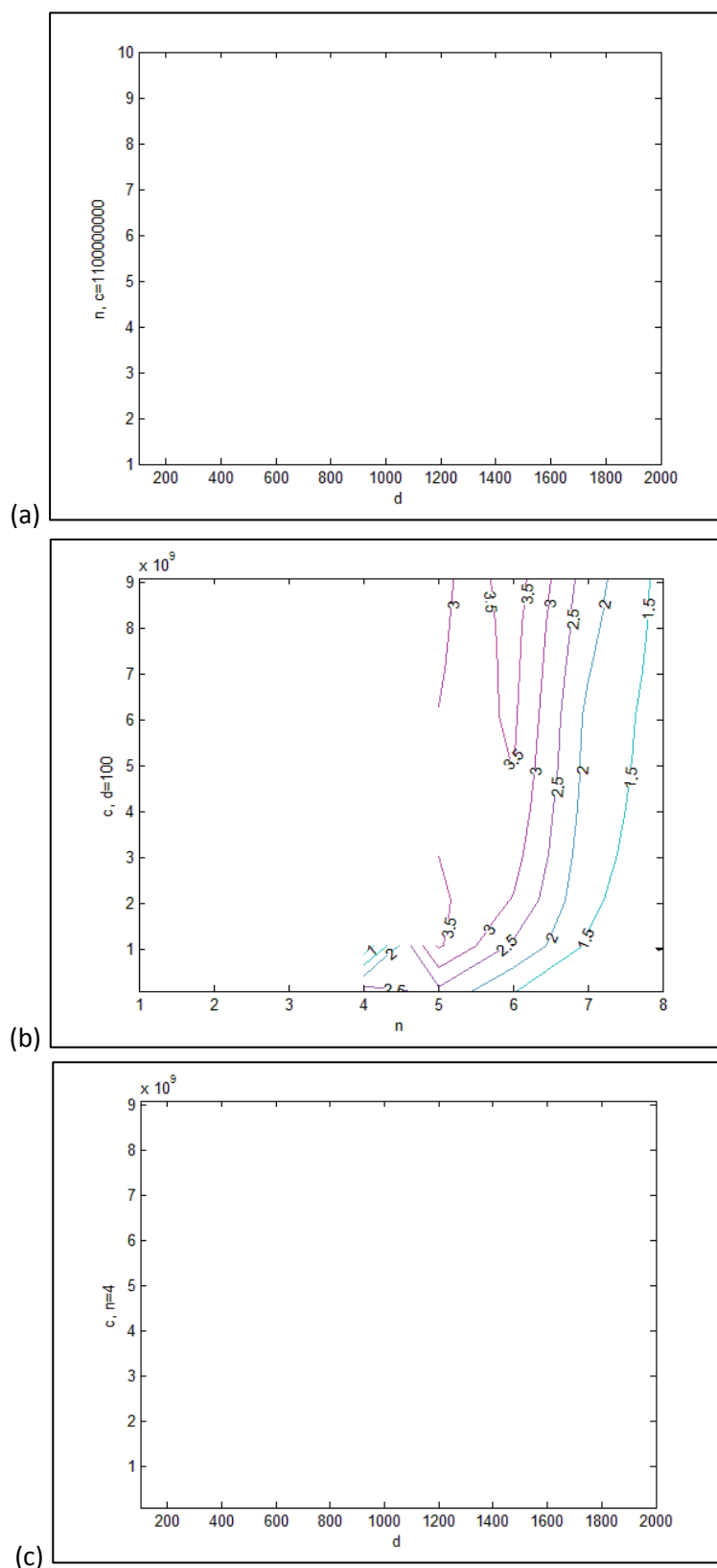


Figure B - 9 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.2 \text{ mm}$, $D = 6 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

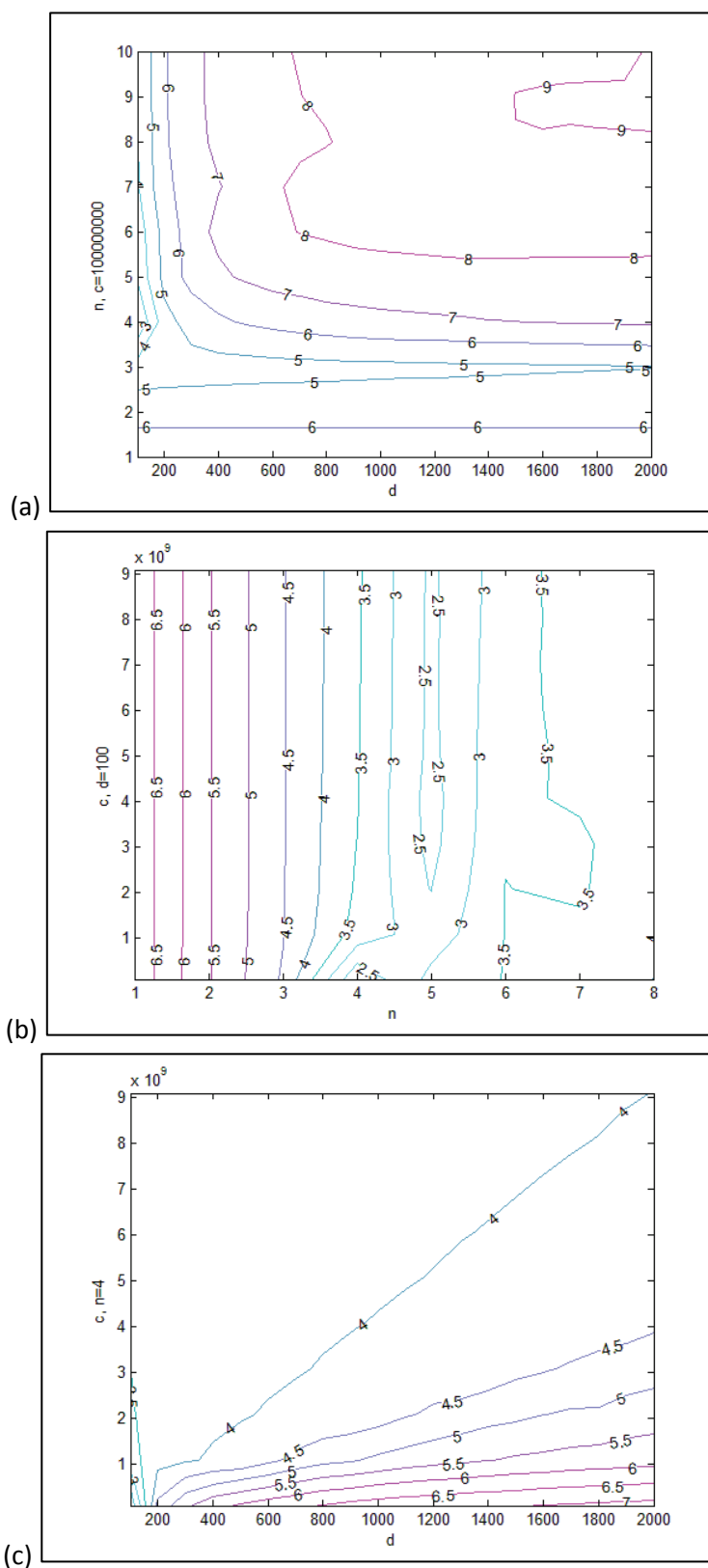


Figure B - 10 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.2 \text{ mm}$, $D = 8 \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=1000000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

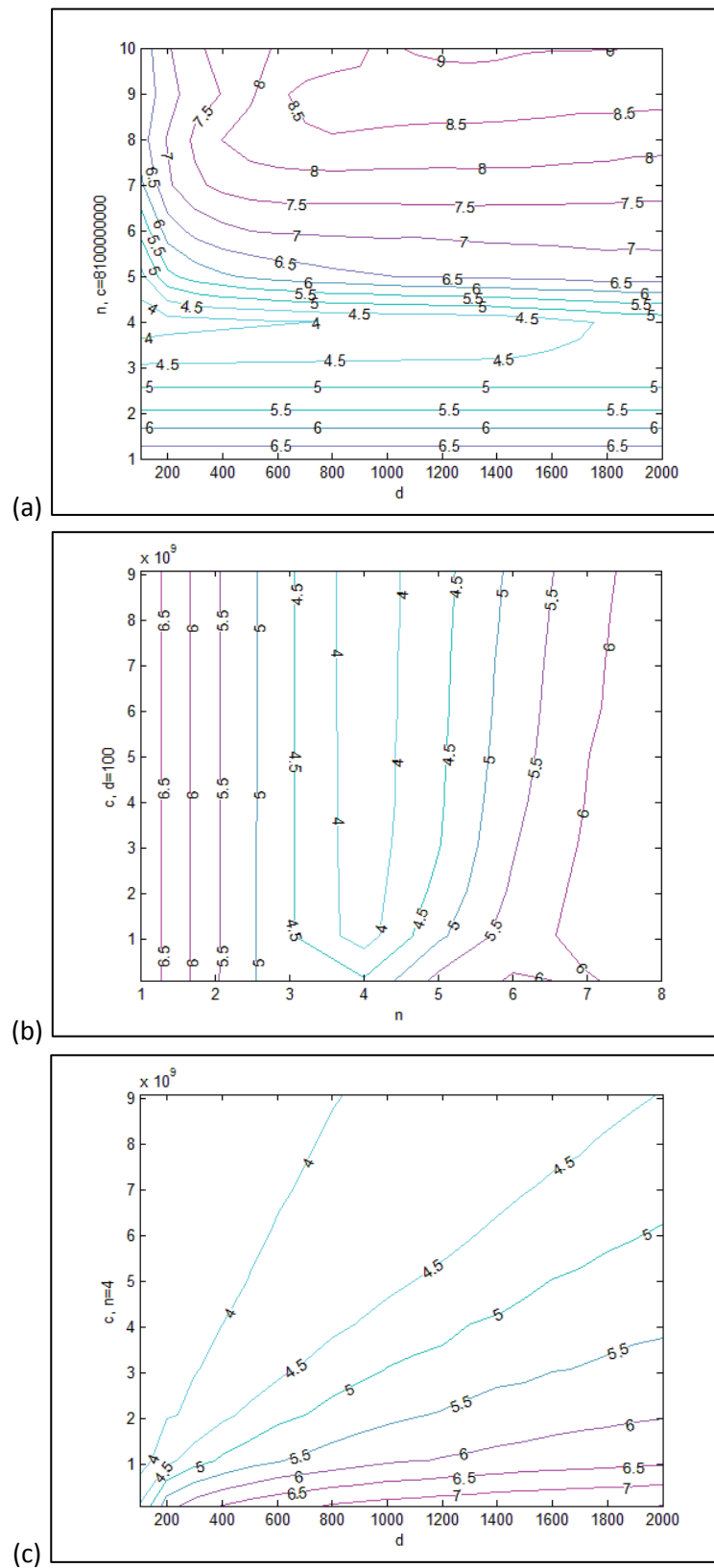


Figure B - 11 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.2 \text{ mm}$, $D = 10 \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=8100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

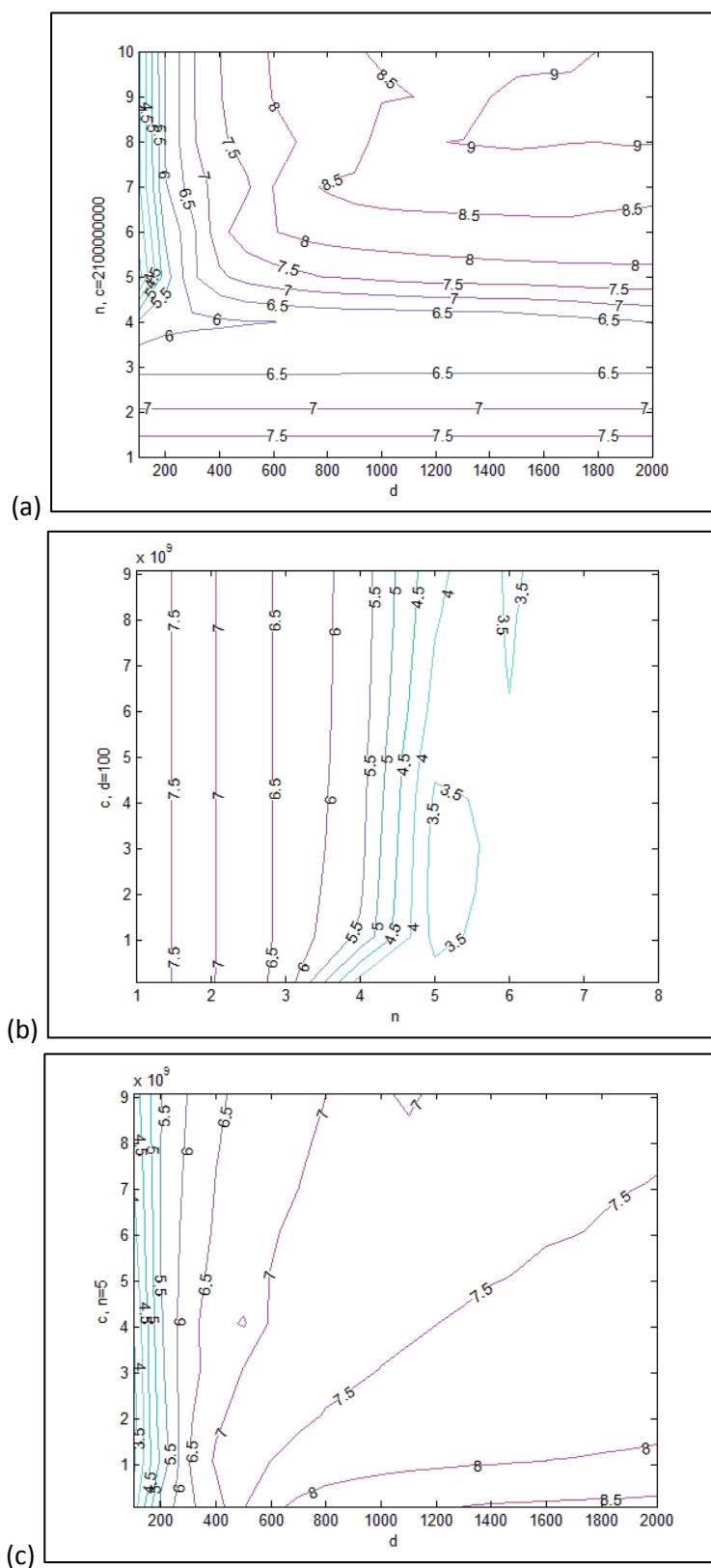


Figure B - 12 : Iso valeurs représentant l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques ($R = 0.2 \text{ mm}$, $D = 15 \text{ } \mu\text{L/min}$). (a) Cartographie en fonction de (d, n) avec $c=2100000000$
 (b) Cartographie en fonction de (n, c) avec $d=100$
 (c) Cartographie en fonction de (d, c) avec $n=4$.

Annexe B : Isovaleurs permettant la détermination du coefficient de perte de charges K

Références

- [1] S. Gilbert, *Du mode d'existence des objets techniques*, Aubier. 1958.
- [2] A. Crétot, "De la performance énergétique," in *2ème journées internationales de la sociologie de l'énergie*, 2015, pp. 372 – 375.
- [3] AFHYPAC, "Mémento de l'hydrogène, les piles à combustible," 2014.
- [4] Z. Lu, M. M. Daino, C. Rath, and S. G. Kandlikar, "Water management studies in PEM fuel cells, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 4222–4233, 2010.
- [5] S. Litster, D. Sinton, and N. Djilali, "Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers," *J. Power Sources*, vol. 154, no. 1, pp. 95–105, 2006.
- [6] B. Auvity, G. Giacoppo, G. Squadrito, and E. Passalacqua, "Visualisation study of water flooding in a model fuel cell," in *International Conference on Hydrogen Energy*, 2010, no. 1, p. 6607.
- [7] A. Bazylak, D. Sinton, and N. Djilali, "Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers," *J. Power Sources*, vol. 176, no. 1, pp. 240–246, 2008.
- [8] T. C. Wu and N. Djilali, "Experimental investigation of water droplet emergence in a model polymer electrolyte membrane fuel cell microchannel," *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 248–256, 2012.
- [9] T. Ous and C. Arcoumanis, "Visualisation of water accumulation in the flow channels of PEMFC under various operating conditions," *J. Power Sources*, vol. 187, no. 1, pp. 182–189, 2009.
- [10] Z. Lu, S. G. Kandlikar, C. Rath, M. Grimm, W. Domigan, A. D. White, M. Hardbarger, J. P. Owejan, and T. a. Trabold, "Water management studies in PEM fuel cells, Part II: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 8, pp. 3445–3456, 2009.
- [11] Z. Lu, C. Rath, G. Zhang, and S. G. Kandlikar, "Water management studies in PEM fuel cells , part IV : Effects of channel surface wettability , geometry and orientation on the two-phase flow in parallel gas channels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 9864–9875, 2011.
- [12] S. Chevalier, "Modélisation multiphysique de l'impédance des piles à combustible PEM. Application au diagnostic de stack par spectroscopie," Université de Nantes, 2013.
- [13] F. Buaud, D. Lelandais, and B. Auvity, "Evidence of a non-dimensional parameter controlling the flooding of PEMFC stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 11, pp. 2765–2773, 2008.
- [14] G. Wasselynck, B. Auvity, J. C. Olivier, D. Trichet, C. Josset, and P. Maindru, "Design and testing of a fuel cell powertrain with energy constraints," *Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 414–424, 2012.
- [15] S. Chevalier, B. Auvity, J. C. Olivier, C. Josset, D. Trichet, and M. Machmoum, "Detection of cells state-of-health in PEM fuel cell stack using EIS measurements coupled with multiphysics modeling," *Fuel Cells*, vol. 14, no. 3, pp. 416–429, 2014.

Références

- [16] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, a. Haibel, a. Hilger, J. Banhart, and H. Riesemeier, "Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 17, p. 174105, 2007.
- [17] S. Chevalier, N. Ge, J. Lee, P. Antonacci, R. Yip, M. G. George, H. Liu, R. Banerjee, M. Fazeli, and a. Bazylak, "In situ analysis of voltage degradation in a polymer electrolyte membrane fuel cell with a dead-ended anode," *Electrochem. commun.*, 2015.
- [18] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, and N. Mayer, "Two-phase flow and evaporation in model fibrous media," *J. Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 258–268, 2008.
- [19] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, and M. M. Mench, "Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 333–345, 2006.
- [20] R. Rashapov, F. Imami, and J. T. Gostick, "A method for measuring in-plane effective diffusivity in thin porous media," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 85, pp. 367–374, 2015.
- [21] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, W. Lehnert, N. Kardjilov, a. Hilger, J. Banhart, W. Treimer, and M. Strobl, "Quasi-in situ neutron tomography on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, p. 184101, 2007.
- [22] P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, and S. Hirai, "Observation of dynamic liquid water transport in the microporous layer and gas diffusion layer of an operating PEM fuel cell by high-resolution soft X-ray radiography," *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 38–43, 2013.
- [23] A. Turhan, S. Kim, M. Hatzell, and M. M. Mench, "Impact of channel wall hydrophobicity on through-plane water distribution and flooding behavior in a polymer electrolyte fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 2734–2745, 2010.
- [24] J. Dillet, O. Lottin, G. Maranzana, S. Didierjean, D. Conteau, and C. Bonnet, "Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2795–2799, 2010.
- [25] U. Pasaogullari and C. Y. Wang, "Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. A399, 2004.
- [26] SGL Group, "GDL 34 & 35 Series Gas Diffusion Layer."
- [27] P. Guigon and K. SALEH, "Mise en œuvre des poudres Granulation humide : bases et théorie," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2012.
- [28] D. Quéré, "Lois du mouillage et de l'imprégnation," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, pp. 0–15, 2013.
- [29] P.-G. De Gennes, F. Brochard Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin. 2005.
- [30] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, F. B. Pyatt, and S. H. Doerr, "Critical conditions for the wetting of soils," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 9, 2006.
- [31] W. Anderson, "Wettability Literature Survey- Part 2: Wettability Measurement," *J. Pet. Technol.*, vol. 38, no. 2, 1986.

Références

- [32] J. T. Gostick, M. a. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, "Direct measurement of the capillary pressure characteristics of water-air-gas diffusion layer systems for PEM fuel cells," *Electrochem. commun.*, vol. 10, pp. 1520–1523, 2008.
- [33] D. Quéré and M. Reyssat, "Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 366, no. 1870, pp. 1539–1556, 2008.
- [34] J. T. Gostick, M. a. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, "Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 173, pp. 277–290, 2007.
- [35] Bazylak, "Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 3845–3857, 2009.
- [36] C. Qin, "Water Transport in the Gas Diffusion Layer of a Polymer Electrolyte Fuel Cell: Dynamic Pore-Network Modeling," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 9, pp. F1036–F1046, 2015.
- [37] J. T. Gostick and A. Z. Weber, "Resistor-Network Modeling of Ionic Conduction in Polymer Electrolytes," *Electrochim. Acta*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.126>, 2015.
- [38] J. H. Nam and M. Kaviani, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, no. 24, pp. 4595–4611, 2003.
- [39] O. Chapuis, "Influence des conditions de mouillage sur les déplacements quasi-statiques eau-air et l'évaporation en milieux poreux modèles . Application à la gestion de l'eau dans les piles à combustibles de type PEMFC," PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse - IMFT, 2006.
- [40] M. J. Blunt, M. D. Jackson, M. Piri, and P. H. Valvatne, "Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow," *Adv. Water Resour.*, vol. 25, no. 8–12, pp. 1069–1089, 2002.
- [41] N. Combaret, "Constitution d'un modèle réseau de pores à partir d'une image 3D pour l'estimation de la perméabilité," PhD, Université Bordeaux 1, 2012.
- [42] D. Wilkinson and J. F. Willemsen, "Invasion percolation: a new form of percolation theory," *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 16, no. 14, pp. 3365–3376, 1983.
- [43] R. Lenormand, "Liquids in porous media," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, pp. SA79–SA88, 1999.
- [44] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, and J. Itescu, "Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 261, no. 1–2, pp. 98–106, 2005.
- [45] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cell*, Springer. 2010.
- [46] E. Gauthier, Q. Duan, T. Hellstern, and J. Benziger, "Water Flow in, Through, and Around the Gas Diffusion Layer," *Fuel Cells*, vol. 12, no. 5, pp. 835–847, 2012.
- [47] H. Ito, K. Abe, M. Ishida, A. Nakano, T. Maeda, T. Munakata, H. Nakajima, and T. Kitahara, "Effect of through-plane distribution of polytetrafluoroethylene in carbon paper on in-plane gas permeability," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 822–830, 2014.

Références

- [48] a. Rofaiel, J. S. Ellis, P. R. Challa, and a. Bazylak, "Heterogeneous through-plane distributions of polytetrafluoroethylene in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers," *J. Power Sources*, vol. 201, pp. 219–225, 2012.
- [49] J. T. Gostick, M. a. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, "Wettability and capillary behavior of fibrous gas diffusion media for polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 433–444, 2009.
- [50] E. F. Medici and J. S. Allen, "Existence of the phase drainage diagram in proton exchange membrane fuel cell fibrous diffusion media," *J. Power Sources*, vol. 191, no. 2, pp. 417–427, 2009.
- [51] V. Sarrot and M. Prat, "Hyperslow drainage in a porous medium," *Adv. Water Resour.*, vol. 33, no. 9, pp. 987–996, 2010.
- [52] R. Wu, Y.-M. Li, R. Chen, and X. Zhu, "Emergence of droplets from a bundle of tubes into a micro-channel gas stream: Application to the two-phase dynamics in the cathode of proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 75, pp. 668–684, 2014.
- [53] C. Quesnel, R. Cao, J. Lehr, A.-M. Kietzig, A. Z. Weber, and J. T. Gostick, "Dynamic Percolation and Droplet Growth Behavior in Porous Electrodes of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 40, pp. 22934–22944, 2015.
- [54] B. Auvity, G. Giacoppo, G. Squadrito, and E. Passalacqua, "Visualization study of water flooding in a model fuel cell," in *International Conference on Hydrogen Energy*, 2010, no. May.
- [55] P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, and S. Hirai, "Effect of liquid water distribution in gas diffusion media with and without microporous layer on PEM fuel cell performance," *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 239–241, 2013.
- [56] Y. Tabe, Y. Aoyama, K. Kadowaki, K. Suzuki, and T. Chikahisa, "Impact of micro-porous layer on liquid water distribution at the catalyst layer interface and cell performance in a polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 287, pp. 422–430, 2015.
- [57] D. Spornjak, A. K. Prasad, and S. G. Advani, "Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 170, no. 2, pp. 334–344, 2007.
- [58] P. Zhou and C. W. Wu, "Liquid water transport mechanism in the gas diffusion layer," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 5, pp. 1408–1415, 2010.
- [59] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. a. Ioannidis, M. D. Pritzker, Y. M. Volfkovich, and A. Sakars, "Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 375–387, 2006.
- [60] P. Cheung, J. D. Fairweather, and D. T. Schwartz, "Characterization of internal wetting in polymer electrolyte membrane gas diffusion layers," *J. Power Sources*, vol. 187, pp. 487–492, 2009.
- [61] T.-L. Liu and C. Pan, "Visualization and back pressure analysis of water transport through gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 60–69, 2012.
- [62] W. B. Haines, "Studies in the physical properties of soil. V. The hysteresis effect in capillary properties, and the modes of moisture distribution associated therewith," *J. Agric. Sci.*, vol.

Références

- 20, pp. 97–116, 1930.
- [63] F. Moebius and D. Or, “Pore scale dynamics underlying the motion of drainage fronts in porous media,” *Water Resour. Res.*, vol. 50, no. 11, pp. 8441–8457, 2014.
- [64] F. Moebius and D. Or, “Interfacial jumps and pressure bursts during fluid displacement in interacting irregular capillaries,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 377, no. 1, pp. 406–15, 2012.
- [65] V. Gurau and J. A. Mann, “Effect of Interfacial Phenomena at the Gas Diffusion Layer-Channel Interface on the Water Evolution in a PEMFC,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. B512, 2010.
- [66] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin, “Thermal effect on water transport in proton exchange membrane fuel cell,” *Fuel Cells*, vol. 12, no. 2, pp. 212–224, 2012.
- [67] B. Straubhaar and M. Prat, “Transfert d’eau en milieu poreux mince hydrophobe. Application aux couches de diffusion des piles à combustibles à membrane,” in *21eme Congrès Français de Mécanique*, 2013, pp. 1–6.
- [68] J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, J. M. Sergi, S. G. Kandlikar, and T. a. Trabold, “Water management studies in PEM fuel cells, Part I: Fuel cell design and in situ water distributions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 8, pp. 3436–3444, 2009.
- [69] B. Le Neindre, “Tensions superficielles et interfaciales,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, pp. 0–12, 2013.
- [70] A. Theodorakakos, T. Ous, M. Gavaises, J. M. Nouri, N. Nikolopoulos, and H. Yanagihara, “Dynamics of water droplets detached from porous surfaces of relevance to PEM fuel cells,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, no. 2, pp. 673–87, 2006.
- [71] O. F. Selamet and M. S. Ergoktas, “Effects of bolt torque and contact resistance on the performance of the polymer electrolyte membrane electrolyzers,” *J. Power Sources*, vol. 281, pp. 103–113, 2015.
- [72] V. Coeuriot, “Caractérisation de l’écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible à membrane,” PhD, Université de Lorraine, 2013.
- [73] I. S. Hussaini and C.-Y. Wang, “Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 187, no. 2, pp. 444–451, 2009.
- [74] M. J. Cheah, I. G. Kevrekidis, and J. B. Benziger, “Water Slug Formation and Motion in Gas Flow Channels : The Effects of Geometry , Surface Wettability , And Gravity,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 9918–9934, 2013.
- [75] M. J. Cheah, I. G. Kevrekidis, and J. B. Benziger, “Water slug to drop and film transitions in gas-flow channels,” *Langmuir*, vol. 29, no. 48, pp. 15122–36, 2013.
- [76] C. E. Colosqui, M. J. Cheah, I. G. Kevrekidis, and J. B. Benziger, “Droplet and slug formation in polymer electrolyte membrane fuel cell flow channels : The role of interfacial forces,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10057–10068, 2011.
- [77] L. Chen, Y.-L. He, and W.-Q. Tao, “Effects of surface microstructures of gas diffusion layer on water droplet dynamic behaviors in a micro gas channel of proton exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 60, pp. 252–262, 2013.

Références

- [78] J. P. Owejan, T. a. Trabold, D. L. Jacobson, M. Arif, and S. G. Kandlikar, "Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4489–4502, 2007.
- [79] M. Grimm, E. J. See, and S. G. Kandlikar, "Modeling gas flow in PEMFC channels: Part i - Flow pattern transitions and pressure drop in a simulated ex situ channel with uniform water injection through the GDL," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12489–12503, 2012.
- [80] Y. H. Cai, J. Hu, H. P. Ma, B. L. Yi, and H. M. Zhang, "Effects of hydrophilic/hydrophobic properties on the water behavior in the micro-channels of a proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 843–848, 2006.
- [81] X. Zhu, Q. Liao, P. C. Sui, and N. Djilali, "Numerical investigation of water droplet dynamics in a low-temperature fuel cell microchannel : Effect of channel geometry," *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 801–812, 2010.
- [82] A. Golpaygan and N. Ashgriz, "Effects of oxidant fluid properties on the mobility of water droplets in the channels of PEM fuel cell," *Int. J. Energy Res.*, vol. 29, no. 12, pp. 1027–1040, 2005.
- [83] P. Gopalan and S. G. Kandlikar, "Effect of channel materials and trapezoidal corner angles on emerging droplet behavior in Proton Exchange Membrane Fuel Cell gas channels," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 230–238, 2014.
- [84] P. Concus and R. Finn, "Capillary Surfaces in a Wedge Differing Contact Angles," *Microgravity Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 152 – 155, 1994.
- [85] P. Concus and R. Finn, "On the behavior of a capillary surface in a wadge," *Proceeding Natl. Acad. Sci.*, vol. 63, no. 292–299, 1969.
- [86] H. Wong, S. Morris, and C.J.Radke, "Three-Dimensional Menisci in Polygonal Capillaries," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 148, no. 2, 1992.
- [87] C. D. Rath and S. G. Kandlikar, "Liquid filling in a corner with a fibrous wall — An application to two-phase flow in PEM fuel cell gas channels," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 653–660, 2011.
- [88] Y. Ding, R. Anderson, L. Zhang, X. Bi, and D. P. Wilkinson, "Simulations of two-phase flow distribution in communicating parallel channels for a PEM fuel cell," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 52, pp. 35–45, 2013.
- [89] A. Morin, F. Xu, G. Gebel, and O. Diat, "Influence of PEMFC gas flow configuration on performance and water distribution studied by SANS: Evidence of the effect of gravity," vol. 6, 2010.
- [90] E. Kimball, T. Whitaker, Y. G. Kevrekidis, and J. B. Benziger, "Drops , Slugs , and Flooding in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *AIChE Wiley Intersci.*, vol. 54, no. 5, 2008.
- [91] M. Uno, T. Shimada, and K. Tanaka, "Reactant recirculation system utilizing pressure swing for proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2558–2566, 2011.
- [92] Z. Wei, P. K. Amponsah, M. Al-Shatti, Z. Nie, and B. C. Bandyopadhyay, "Engineering of polarized tubular structures in a microfluidic device to study calcium phosphate stone formation," *Lab a chip* 12.20, 2012.

Références

- [93] K. T. Cho and M. M. Mench, "Fundamental characterization of evaporative water removal from fuel cell diffusion media," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 12, pp. 3858–3869, 2010.
- [94] J. D. Fairweather, P. Cheung, J. St-Pierre, and D. T. Schwartz, "A microfluidic approach for measuring capillary pressure in PEMFC gas diffusion layers," *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 2340–2345, 2007.
- [95] P. Gopalan and S. G. Kandlikar, "Effect of Channel Material on Water Droplet Dynamics in a PEMFC Gas Channel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. F487–F495, 2013.
- [96] U. Pasaogullari and C.-Y. Wang, "Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4359–4369, 2004.
- [97] Z. W. Dunbar and R. I. Masel, "Magnetic resonance imaging investigation of water accumulation and transport in graphite flow fields in a polymer electrolyte membrane fuel cell: Do defects control transport?," *J. Power Sources*, vol. 182, pp. 76–82, 2008.
- [98] D. Quéré and E. Raphaël, "Rebounds in a Capillary Tube," *Langmuir*, vol. 15, pp. 3679–3682, 1999.
- [99] A. J. Smits, "A physical Introduction to Fluid Mechanics," *John Wiley Sons*, 2000.
- [100] I. Shiro, "Fixed points by a new iteration method," *Proc. Am. Math. Soc.*, vol. 44, no. 1, pp. 147–150, 1974.
- [101] G. Chavent, "Approximation des équations aux dérivées partielles," *Tech. l'ingénieur*, 2015.

Thèse de Doctorat

Gaëlle FLIPO

Etude hydraulique en cœur de pile à combustible PEMFC : transport éruptif et oscillateur capillaire

Hydraulic study in PEM fuel cell: eruptive transport and capillary oscillator

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude du transport de l'eau du côté cathodique de la pile à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane). Dans une pile à combustible de type PEM, l'eau produite lors de la réaction chimique doit être évacuée afin de laisser un accès aux gaz. Elle doit également permettre à la membrane proche des sites de réaction d'être suffisamment humide pour que le transport des protons vers ces sites soit possible. Le transport de l'eau est donc un élément clé pour l'optimisation et la stabilité des performances d'une pile.

Un dispositif expérimental est développé afin d'acquérir de façon synchronisé des signaux de pression et des images. Ce banc permet l'observation de différents écoulements sortant d'une GDL ou dans les canaux de distribution des gaz ainsi que la formation éruptive de gouttes à la sortie d'un capillaire.

Une étude *ex situ* sur l'évacuation de l'eau pour deux mouillabilités de parois est menée. Les débit d'eau et d'air utilisés sont représentatifs d'une application pile à combustible. Cette étude permet de mettre en évidence les différents régimes d'écoulements (bouchons, gouttelettes, films) observés dans chaque situation.

Un modèle numérique décrivant les mécanismes physiques qui gouverne le transport éruptif des gouttes au sein et à la sortie de la GDL (Gaz Diffusion Layer), qui est un milieu poreux, est proposé. Ce modèle est composé de quatre équation : la loi de Laplace, une loi de compressibilité, des pertes de charge et une fonction géométrique pour le calcul du volume des gouttes. Il permet de reproduire la dynamique éruptive d'éjection des gouttes et de mettre en évidence les volumes stockés ou échangés entre deux capillaires couplés.

Mots clés

Pile à combustible PEM, GDL, milieu poreux, transport de l'eau, éruptivité, mouillabilité, couplage, étude expérimentale, étude numérique

Abstract

This work focuses on water management of the cathode side in PEM fuel cell (Proton Exchange Membrane). In PEM fuel cell, water which is produced by the chemical reaction must be removed to allow access to the reaction gases. In the same time, the membrane close to this reaction sites must be wet enough to allow transport of proton to this sites. The water management is a crucial point to achieve good performances and temporal stability of performances.

A dedicated experimental *ex situ* apparatus has been developed in order to record simultaneously pressure signal and flow visualisation. Flow pattern in distribution channel and eruptive droplet formation at the exit of a capillary are observed owing to this experimental setup.

An *ex situ* study has been lead with two different wall wettability. On each tests, water and air flow rate are representative of a fuel cell application. This study helps to highlight the different flow pattern (slugs, droplets, films) observed in each situation.

A numerical model has been developed in order to describe the physics which is governing the droplet eruptive transport through and at the exit of the GDL (Gas Diffusion Layer), which is a porous media. The model is composed by four equations: Laplace law, a compressibility law, pressure losses and a geometrical function, for the droplet volume calculation. The eruptive dynamic of droplet ejection is well reproduced by the model. Volumes which are stocked or exchanged between two coupled capillaries are highlighted.

Key Words

PEM fuel cell, GDL, porous media, water management, eruptivity, wettability, coupling, experimental study, numerical study